

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 732**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/04 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2006 E 06836922 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 1943203**

54 Título: **Método para la producción de compuestos orgánicos fluorados**

30 Prioridad:

03.11.2005 US 733355 P

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

11.04.2013

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**MUKHOPADHYAY, SUDIP;
NAIR, HARIDASAN;
VAN DER PUY, MICHAEL;
TUNG, HSUEH SUNG;
MERKEL, DANIEL, C.;
DUBEY, RAJESH y
MA, JING JI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 400 732 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de compuestos orgánicos fluorados

ANTECEDENTES DEL INVENTO**(1) Campo del invento:**

5 Este invento se refiere a unos nuevos métodos para la preparación de compuestos orgánicos fluorados y más particularmente a unos métodos para producir olefinas fluoradas.

(2) Descripción de la técnica relacionada:

10 Se ha descrito que los hidrofluorocarbonos (HFC's), en particular los hidrofluoroalquenos, tales como los tetrafluoropropenos (incluyendo el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y el 1, 3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze)) son unos eficaces agentes refrigerantes, agentes extintores de incendios, medios de transferencia de calor, agentes propulsores, agentes formadores de espuma, agentes de expansión y soplado, dieléctricos gaseosos, vehículos de agentes esterilizantes, medios de polimerización, fluidos para la eliminación de materiales en partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos para pulimentación, agentes de desecación por desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclos de energía. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFC's) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC's), ambos de los cuales deterioran potencialmente a la capa de ozono de la tierra, los HFC's no contienen cloro y por lo tanto no constituyen ninguna amenaza para la capa de ozono.

20 Se conocen varios métodos para la preparación de hidrofluoroalcanos. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. U.S.Pat. nº 4.900.874 (de Ihara y colaboradores) describe un método para la preparación de olefinas que contienen flúor poniendo en contacto hidrógeno gaseoso con alcoholes fluorados. Aunque parece que éste es un proceso con un rendimiento relativamente alto, para la producción a escala comercial, la manipulación del hidrógeno gaseoso a altas temperaturas origina difíciles cuestiones relacionadas con la seguridad. También, el costo de la producción de hidrógeno gaseoso, tales como la construcción de una instalación de producción de hidrógeno in situ, puede ser prohibitivo en muchas situaciones,

30 El documento U.S. Pat. nº. 2.931.840 (de Marquis) describe un método para la preparación de olefinas que contienen flúor por pirólisis del cloruro de metilo y de tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento es un proceso de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del material orgánico de partida es convertido en este procedimiento en productos secundarios indeseados y/o carentes de importancia, que incluyen una cantidad conmensurable de negro de carbono. El negro de carbono no solamente es indeseado, sino que tiende a desactivar al catalizador usado en el procedimiento.

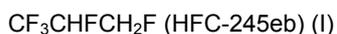
35 Knunyants, L. y colaboradores (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Sciences [Boletín de la Academia de Ciencias de la Unión Soviética, División de Ciencias Químicas] 1960, páginas 1312-1317) describen la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano para dar el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. El 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (20 g) se añadía con agitación a una suspensión de 20 g de KOH en éter dibutílico. Los productos de reacción eran recogidos en una trampa colectora enfriada a -78°C y luego eran hechos pasar de nuevo a través de la suspensión de un álcali. Una destilación de los productos de reacción a través de una columna dio 11,5 g (70 %) del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

40 Ha sido descrita la preparación del HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y de tetrafluoruro de azufre. Véase la cita de Banks, y colaboradores, *Journal of Fluorine Chemistry* [Revista de la química del flúor], volumen 82, edición 2, páginas 171-174 (1997). También el documento U.S. Pat. nº 5.162.594 (de Krespan) describe un procedimiento en el que el tetrafluoroetileno se hace reaccionar con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefina.

45 A pesar de las enseñanzas anteriores, los solicitantes han apreciado una necesidad continuada de métodos para preparar de manera eficiente ciertos hidrofluorocarbonos, particularmente los tetrafluoropropenos HFO-1234yf y HFO-1234ze (incluyendo las formas cis- y trans de los mismos).

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

50 Los solicitantes han desarrollado un método para la producción de compuestos orgánicos fluorados, incluyendo los hidrofluoropropenos, que comprende preferiblemente convertir un compuesto de fórmula (I)



en un compuesto de fórmula (II)



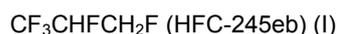
5 La etapa de conversión del presente invento comprende la deshidrohalogenación de por lo menos un compuesto de fórmula (I). La etapa de deshidrohalogenación comprende, en unas formas preferidas de realización, introducir dicho por lo menos un compuesto de fórmula (I) en un sistema de reacción en unas condiciones eficaces para convertir, y preferiblemente convertir por lo menos un 50 %, y de manera incluso más preferible por lo menos un 70 %, de dicho compuesto de fórmula (I). También se prefiere generalmente que dicha etapa de reacción produzca un producto de reacción que tenga una selectividad de por lo menos un 70 % y de manera incluso más preferible una selectividad de por lo menos un 80 %, para los compuestos de fórmula (II). En ciertas formas de realización altamente preferidas, la etapa de reacción produce un producto de reacción que tiene una selectividad de por lo menos un 70 %, y de manera incluso más preferible una selectividad de por lo menos un 80 %, para el HFO-1234yf.

10 En ciertas formas preferidas de realización, la etapa de conversión comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I) en la fase gaseosa, en la fase líquida o en una combinación de éstas, realizándose las reacciones preferiblemente en una fase gaseosa en la presencia de un catalizador.

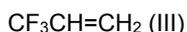
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACIÓN

Un aspecto beneficioso del presente invento consiste en que él hace posible la producción del deseable HFO-1234yf, a partir del material de partida relativamente atractivo, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, y en unas formas preferidas de realización, el presente método es capaz de conseguir unos muy deseables niveles de conversión del material de partida, al mismo tiempo que proporciona también unos altos niveles de selectividad para los productos deseados. Los fluoropropenos en general, y los trifluoropropenos, tales como el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, en particular, son en muchas formas de realización un ventajoso material de partida, a causa de que dichos productos son relativamente baratos, y relativamente fáciles de manipular, y generalmente están disponibles con facilidad en cantidades comerciales o se pueden producir con facilidad a partir de otros materiales fácilmente disponibles. Por ejemplo, el trifluoropropeno puede ser sintetizado por el acoplamiento en fase líquida, catalizado por Cu, de CCl_4 y de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, seguido preferiblemente por una hidrofluoración.

Así, el presente invento incluye la etapa de hacer reaccionar una olefina fluorada con un agente de reacción por adición de un halógeno, en que el agente de reacción por adición de un halógeno es flúor gaseoso, en unas condiciones eficaces para producir un compuesto de fórmula (I)



El reactivo de olefina fluorada es un compuesto de fórmula (III)



La reacción mediante la cual el compuesto de fórmula (III) es convertido en un compuesto de fórmula (I) es citada algunas veces aquí, por motivos de conveniencia, pero no necesariamente por vía de limitación, como una reacción por adición de un halógeno.

El compuesto de fórmula (I), que se forma por un procedimiento que comprende una reacción por adición de un halógeno, es luego expuesto a unas condiciones de reacción, que algunas veces son citadas aquí por motivos de conveniencia, pero no necesariamente por vía de limitación, como una reacción de deshidrohalogenación, para producir un producto de reacción que contiene un compuesto de fórmula (II). Se describen seguidamente unos aspectos preferidos de cada una de las etapas preferidas, usándose los títulos usados como encabezamiento para estas etapas por conveniencia pero no necesariamente por vía de limitación.

I. REACCIÓN POR ADICIÓN DE UN HALÓGENO

45 En unas formas preferidas de realización, el compuesto reaccionante es $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. El agente para la reacción por adición de un halógeno es F_2 .

En ciertas formas preferidas de realización, la etapa de hacer reaccionar por adición un halógeno comprende poner en contacto (preferiblemente por introducción dentro de un reactor) a los compuestos en una relación molar de F_2 : compuesto de fórmula (III) de desde 0,01:1 a 50:1, e incluso de manera más preferible de desde 0,1:1 a 0:1. En unas formas preferidas de realización, en las que el agente de reacción por adición de un halógeno es F_2 y el

compuesto de fórmula III comprende el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, la relación molar de F_2 : trifluoropropeno de las alimentaciones al reactor son de desde 0,01:1 a 10:1 e incluso de manera más preferible de desde 0,1:1 a 1:1.

Esta etapa de reacción se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa, y se considera que la reacción se puede llevar a cabo de manera discontinua, de manera continua o en una combinación de estas modalidades.

A. REACCIONES EN FASE GASEOSA/LÍQUIDA PREFERIDAS

La formación de un compuesto de fórmula I, particularmente de un compuesto de fórmula (I) ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$), se puede llevar a cabo por lo menos parcialmente en una reacción en fase líquida usando F_2 como el agente de reacción por adición de un halógeno, en donde el F_2 es introducido en la mezcla de reacción en la forma de un gas. Por motivos de conveniencia, pero no por vía de limitación, dicha disposición de reacción es citada aquí algunas veces como una reacción en fase gaseosa/líquida. Por lo tanto, para ciertas formas de realización preferidas, particularmente para aquellas de las formas preferidas de realización que utilizan F_2 como un reaccionante, se prefiere proporcionar un compuesto de fórmula (I) mediante una reacción que se realiza principalmente en la fase líquida, pero en la que el reaccionante F_2 es introducido en la fase gaseosa. En dichas formas de realización, el HF se usa preferiblemente como disolvente, (preferiblemente como un disolvente inerte) para la reacción y no se requiere ningún catalizador. En ciertas de dichas preferidas formas de realización el F_2 se proporciona en una forma diluida, preferiblemente mezclado con un gas inerte, tal como nitrógeno, en una proporción de 5 - 100 % (preferiblemente de alrededor de 10 %) del total de F_2 y del gas inerte. El gas se pone en contacto preferiblemente con el compuesto de fórmula (III), preferiblemente, en algunos casos, haciendo burbujear el gas a través del líquido en un reactor de depósito sometido a agitación a una temperatura de desde -20°C a -55°C durante un período de tiempo de desde 0,5 a 1,5 horas. Una presión preferida en el reactor es de desde 1,03 a 5,52 bares (de 15 a 80 psia) e incluso más preferida es la de 1,38 a 4,83 bares (de 20 a 70 psia). En dichas formas de realización, el grado de conversión del compuesto de fórmula III es preferiblemente de por lo menos un 80 hasta 100 %, más preferiblemente de por lo menos un 40 hasta 60 %, y la selectividad para los compuestos de fórmula (I) es preferiblemente de por lo menos un 30 %, más preferiblemente de por lo menos un 35 %, e incluso más preferiblemente de por lo menos un 40 %.

B. REACCIONES EN FASE GASEOSA PREFERIDAS.

Para ciertas formas preferidas de realización, particularmente las formas preferidas de realización que utilizan F_2 como un agente de reacción por adición de un halógeno, se prefiere proporcionar un compuesto de fórmula (I) mediante una reacción en fase gaseosa. En dichas formas preferidas de realización, el compuesto de fórmula (III) y el agente de reacción por adición de un halógeno se introducen dentro de un apropiado recipiente de reacción en la forma de un gas y el reactor es mantenido preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente -18°C durante un período de tiempo de desde 5 minutos a 16 horas, y los productos de reacción se producen principalmente en forma de unos materiales líquidos que se separan de los reaccionantes gaseosos en el recipiente. La presión preferida en el reactor es la atmosférica. En dichas formas de realización, el grado de conversión del compuesto de fórmula III es preferiblemente de por lo menos un 5 %, más preferiblemente de por lo menos un 10 %, y la selectividad para compuestos de fórmula (I) es preferiblemente de por lo menos un 30 %, más preferiblemente de por lo menos un 35 %, e incluso más preferiblemente de por lo menos un 50 %.

II. FORMACIÓN DEL COMPUESTO DE FÓRMULA II

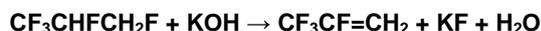
Los métodos del presente invento comprenden preferiblemente poner en contacto un compuesto de fórmula (I) con un agente de deshidrohalogenación para producir un compuesto de fórmula (II).

En ciertas formas preferidas de realización, la presente etapa de deshidrohalogenación se lleva a cabo en unas condiciones que son eficaces para proporcionar un grado de conversión del compuesto de fórmula (I) de por lo menos un 40 %, más preferiblemente de por lo menos un 55 %, incluso más preferiblemente de por lo menos un 70 %. En ciertas formas preferidas de realización, el grado de conversión es de por lo menos un 90 %, y más preferiblemente de un 100 %. Además, en ciertas formas preferidas de realización, el grado de conversión del compuesto de fórmula (I) para producir un compuesto de fórmula (II) se realiza preferiblemente en unas condiciones eficaces para proporcionar una selectividad para el compuesto de fórmula (II) de por lo menos un 25 %, más preferiblemente de por lo menos un 40 %, todavía más preferiblemente de por lo menos un 70 %, e incluso más preferiblemente por lo menos de un 90 %.

Esta etapa de reacción se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa, o en una combinación de las fases gaseosa y líquida, y se considera que la reacción se puede llevar a cabo de manera discontinua, de manera continua o en una combinación de estas modalidades.

A. DESHIDROHALOGENACIÓN EN FASE LÍQUIDA

Una etapa preferida de reacción se puede describir, por vía de ilustración, pero no necesariamente por vía de limitación, mediante la siguiente ecuación de reacción en conexión con unas formas de realización en las que el compuesto de fórmula (I) es el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y el agente de deshidrohalogenación es el hidróxido de potasio (KOH):



En dichas formas de realización, el KOH se proporciona preferiblemente en forma de una solución acuosa que comprende de 10 % a 50 % en peso de KOH, más preferiblemente de 20 % a 30 % en peso.

En ciertas formas preferidas de realización, la solución de KOH es llevada a una temperatura relativamente fría, preferiblemente de desde -10°C a 10°C, preferiblemente de alrededor de 0°C y es introducida en un recipiente de reacción. La proporción apropiada del compuesto de fórmula (I) que preferiblemente es de desde 1 a 100 % en moles, preferiblemente de 0,9 a 10 % en moles, se añade luego al recipiente de reacción. La mezcla de reacción es calentada gradualmente, de manera preferible con la adición de energía cinética (por agitación o removido) a una temperatura de desde 40°C a 80°C, más preferiblemente de desde 50°C a 60°C. Puesto que la reacción preferida es exotérmica, se puede permitir que la temperatura de la mezcla de reacción suba hasta una temperatura de desde 60°C a 95°C, más preferiblemente de desde 65°C a 75°C. La presión de reacción en dichas formas de realización puede variar, dependiendo de los parámetros particulares de tratamiento de cada aplicación, pero en ciertas formas de realización varía entre 0 y 13,79 bares (de 0 a 200 psig) durante el curso de la reacción. En ciertas formas preferidas de la reacción, el calor exotérmico de reacción se elimina (tal como por enfriamiento) desde la mezcla de reacción de manera tal que se mantenga la temperatura de reacción en el intervalo primeramente mencionado más arriba. El período de tiempo de reacción global en ciertas formas preferidas de realización es de desde 5 a 40 horas más preferiblemente de desde 10 a 30 horas, e incluso más preferiblemente dura 20 horas.

Después del período de tiempo de reacción deseado, la mezcla de reacción es preferiblemente enfriada para facilitar la recolección del producto de reacción, por ejemplo a 20°C hasta 40°C. Preferiblemente, el grado de conversión y la selectividad para el HFO-1234yf, son en cada caso de por lo menos un 90 % y más preferiblemente de por lo menos un 95 %.

B. DESHIDROHALOGENACIÓN EN FASE GASEOSA

Por lo tanto, se considera que la etapa de reacción de deshidrohalogenación se puede realizar usando una amplia diversidad de parámetros de proceso y de condiciones de proceso a la vista de las enseñanzas globales aquí contenidas, tal como por ejemplo en la reacción en fase líquida que más arriba se ha descrito. Sin embargo, se prefiere, en ciertas formas de realización, que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en la presencia de un catalizador, más preferiblemente de un catalizador metálico, e incluso más preferiblemente uno o más catalizadores basados en metales de transición (que en ciertas formas preferidas de realización incluyen catalizadores de halógenos de metales de transición), tales como FeCl₃, oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo una malla de Ni), NiCl₂, CrF₃, y una mezcla de los mismos, soportados o a granel. Otros catalizadores incluyen unos catalizadores soportados sobre carbón, unos catalizadores basados en antimonio (tal como Sb/Cl₅), un catalizador basado en aluminio (tal como AlF₃ y Al₂O₃). Se espera que se puedan usar muchos otros catalizadores dependiendo de los requisitos de unas formas particulares de realización, incluyendo por ejemplo un catalizador basado en paladio, unos catalizadores basados en platino, unos catalizadores basados en rodio y unos catalizadores basados en rutenio. Desde luego, se pueden usar en combinación dos o más de cualquiera de estos catalizadores, u otros catalizadores no nombrados aquí.

En general, se prefiere que los catalizadores sean fluorados. En formas preferidas de realización, la fluoración de los catalizadores comprende exponer el catalizador a una corriente de HF a aproximadamente la temperatura y la presión de reacción. La reacción de deshidrohalogenación en fase gaseosa se puede realizar, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de un compuesto de fórmula (I) en un apropiado recipiente de reacción o reactor. Preferiblemente, el recipiente se compone de unos materiales que son resistentes a la corrosión tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o revestimientos de polímeros fluorados. Preferiblemente, el recipiente contiene un catalizador, un catalizador de lecho fijo o fluido, empaquetado con un apropiado catalizador de deshidrohalogenación, con unos medios apropiados para calentar la mezcla de reacción a la deseada temperatura de reacción.

Aunque que se considera que se puede usar una amplia diversidad de temperaturas de reacción, dependiendo de unos factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, se prefiere generalmente que la temperatura de reacción para la etapa de deshidrohalogenación sea de desde 150°C a 600°C, preferiblemente de desde 200°C a 550°C, e incluso más preferiblemente de desde 300°C a 550°C.

En general, se considera también que se puede usar una amplia diversidad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción

más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, una superior a la atmosférica, la atmosférica o un vacío.

5 En ciertas formas de realización, un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, se puede usar en combinación con el compuesto de fórmula (I). Cuando se usa dicho diluyente, se prefiere generalmente que el compuesto de fórmula (I) constituya de desde 5 hasta más que 95 % en peso, basándose en el peso combinado del diluyente y del compuesto de fórmula (I).

10 Se considera que la proporción del catalizador usado variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada forma de realización. En unas formas preferidas de realización, el período de tiempo de contacto, que es expresado como la relación del volumen del catalizador (en ml) al caudal de alimentación total (en ml/s) es de desde 0,1 segundos (s) hasta 1.000 segundos, y preferiblemente de desde 2 segundos hasta 120 segundos.

15 Una preferida reacción de deshidrohalogenación comprende una reacción de deshidrofluoración. Por ejemplo, para unas formas de realización en las que el deseado producto de fórmula (II) es el HFO-1234yf, se prefiere que el compuesto de fórmula (I) comprenda el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. Los solicitantes han encontrado que en tales formas de realización es preferido usar como catalizador un catalizador basado en níquel, un catalizador basado en carbono, o una combinación de éstos. En unas formas altamente preferidas de realización, el catalizador es preferiblemente un catalizador de malla de níquel o de níquel sobre un soporte de carbono. En dichas formas de realización, se prefiere también generalmente introducir en el reactor HF gaseoso y un gas inerte, tal como nitrógeno, en una relación en volumen de compuesto de fórmula (I) : HF : gas inerte de desde 100:20:20 a 20 100:80:80, siendo incluso más preferida una relación de 100:40:40. Además, se prefiere generalmente realizar por lo menos una parte sustancial de la reacción a una temperatura de desde 450°C a 600°C. En unas formas de realización de aspectos preferidos, el periodo de tiempo de contacto es de desde 0,1 segundos a 1.000 segundos, y preferiblemente de desde 2 segundos a 10 segundos.

25 Preferiblemente, en dichas formas de realización con deshidrofluoración, el grado de conversión es de por lo menos un 50 %, más preferiblemente de por lo menos un 65 %, e incluso más preferiblemente de por lo menos un 90 %. Preferiblemente, la selectividad para el HFO-1234yf es de por lo menos un 70 %, más preferiblemente de por lo menos un 80 %, y todavía más preferiblemente de por lo menos un 90 %.

Preferiblemente, en dichas formas de realización con deshidrofluoración, el grado de conversión es de por lo menos un 50 %, más preferiblemente de por lo menos un 65 %, e incluso más preferiblemente de por lo menos un 90 %.

30 En general, la dirección de circulación de los componentes gaseosos puede no ser crítica, pero en ciertas condiciones preferidas de realización la corriente del proceso se mueve en la dirección descendente a través de un lecho del catalizador. Preferiblemente, antes de cada ciclo de uso, el catalizador es secado, tratado previamente y activado. También puede ser ventajoso, en ciertas formas de realización, regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado, mientras que se encuentra en su sitio en el reactor. Un tratamiento previo puede incluir calentar el catalizador a 250°C hasta 430°C, con una corriente de nitrógeno o de otro gas inerte. El catalizador 35 puede luego ser activado tratándolo con una corriente de HF diluido con un gran exceso de nitrógeno gaseoso, con el fin de obtener una alta actividad del catalizador. La regeneración del catalizador puede conseguirse por cualquier medio conocido en la especialidad, tal como, por ejemplo, haciendo pasar nitrógeno sobre el catalizador a unas temperaturas de desde 100°C a 400°C durante desde 8 horas hasta 3 días, dependiendo del tamaño del reactor.

EJEMPLOS

40 Ciertas características del presente invento se ilustran por los siguientes Ejemplos que no deberán ser considerados como que limiten a las reivindicaciones de ninguna de las maneras.

Ejemplos 1 – 16

45 Estos Ejemplos ilustran una deshidrofluoración en fase gaseosa del $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) para dar el $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf).

50 Un reactor de tubos de Monel de 22 pulgadas = 55,88 centímetros (diámetro 1/2 pulgada = 1,27 centímetros) es cargado con 100 cm^3 de un catalizador, como se especifica en la Tabla 1 siguiente. Un caudal de 20 sccm (= cm^3 en condiciones normales) de N_2 es mantenido durante la reacción. La temperatura en el reactor es llevada a la temperatura indicada en la tabla. El HFC-245eb se hace pasar a través de unos dispositivos controladores del caudal de gases en un calentador previo mantenido a una temperatura de aproximadamente 300°C. La corriente gaseosa que sale del calentador previo es hecha pasar a través del lecho de catalizador a la temperatura deseada durante un período de tiempo especificado. Unas GC (cromatografía de gases) y GCMS (cromatografía de gases con espectrometría de gases) en línea se usan para analizar las muestras sacadas en la conducción de salida del reactor a intervalos de tiempo regulares. Finalmente, el efluente del reactor es introducido en una solución

depuradora de KOH al 20 % a aproximadamente la temperatura ambiente con el fin de eliminar el HF de carácter ácido formado in situ durante la reacción. El efluente procedente de la solución depuradora es luego condensado para recoger los productos.

5 El deseado producto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf) es luego aislado a partir de la mezcla por destilación. Los resultados se muestran en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1: $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) \rightarrow $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf)

| Ejemplo Nº / catalizador | T, °C | % de conversión del 245eb | % de selectividad para el 1234yf | HFC-245eb, g/h |
|--|-------|---------------------------|----------------------------------|----------------|
| Ejemplo 1 / malla de Ni | 495 | 36 | 100 | 10 |
| Ejemplo 2 / malla de Ni | 525 | 67 | 100 | 10 |
| Ejemplo 3 / malla de Ni | 565 | 89 | 78 | 10 |
| Ejemplo 4 / Ni sobre carbono | 495 | 63 | 94 | 10 |
| Ejemplo 5 / Ni sobre carbono | 525 | 79 | 84 | 10 |
| Ejemplo 6 / Ni sobre carbono | 565 | 100 | 69 | 8 |
| Ejemplo 7 / oxifluoruro de cromo | 420 | 69 | 47 | 11 |
| Ejemplo 8 / oxifluoruro de cromo | 440 | 78 | 43 | 10 |
| Ejemplo 9 / carbono | 500 | 32 | 96 | 10 |
| Ejemplo 10 / carbono | 550 | 69 | 86 | 11 |
| Ejemplo 11 / carbono | 600 | 85 | 76 | 12 |
| Ejemplo 12 / Pd/carbono | 450 | 56 | 58 | 5 |
| Ejemplo 13 / Pd/carbono | 475 | 68 | 53 | 7 |
| Ejemplo 15 / 4-6 % en peso de FeCl_3/C | 250 | 42 | 49 | 8 |
| Ejemplo 16 / 4-6 % en peso de FeCl_3/C | 300 | 59 | 37 | 8 |

Ejemplo 17

10 Este Ejemplo ilustra una deshidrofluoración en fase líquida del $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) para dar el $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf). El compuesto de fórmula (I) $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se agita con una solución al 20 % de KOH en la presencia o ausencia de éter 18-corona a 50°C para sintetizar el $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. Un autoclave de 2 galones (= 7,57 litros) limpiado y ensayado para detectar fugas, es puesto en vacío y luego se cargan dentro de él 2,5 l de una solución de KOH en agua. La solución de KOH había sido enfriada hasta llegar a 0°C por un dispositivo enfriador. El autoclave es puesto de nuevo en vacío, y usando el vacío, se cargan en él 1,32 kg de $\text{CF}_3\text{CFHCFH}_2$. El reactor cerrado herméticamente es calentado gradualmente con agitación a 55°C y luego es calentado ajustando la temperatura a 55°C. Después de una reacción durante aproximadamente 45 minutos, la temperatura aumenta hasta alrededor de 70°C por una reacción exotérmica (la presión es de 11,38 bares (165 psig)). Un líquido de enfriamiento es luego aplicado al reactor para llevar la temperatura hasta 57°C. Luego, la reacción se continúa a 55°C durante aproximadamente 20 horas, y seguidamente la mezcla de reacción se enfría a aproximadamente 30°C y el producto gaseoso se transfiere al interior de un cilindro a la temperatura de una mezcla de hielo seco y acetona. Se recogen aproximadamente 1,1 kg de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ con una pureza según la GC de aproximadamente 98,6 %.

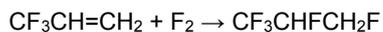
Ejemplo 18

25 Este Ejemplo ilustra la reacción por adición de F_2 con $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ en una reacción en fase líquida. Se hace burbujear aproximadamente 5 - 100 % en peso de F_2 en nitrógeno a través de 125 g de trifluoropropileno (TFP) líquido en un reactor de Hastelloy C agitado a una temperatura de aproximadamente -20°C a aproximadamente -55°C durante alrededor de 1 hora en la presencia de HF como disolvente. Un reactor de Parr de 1 galón (3,785 litros) es cargado primeramente con un disolvente relativamente inerte, HF, para ayudar con una transferencia de calor y una dilución del compuesto orgánico. Luego se añaden de manera discontinua 125 gramos de TFP al reactor. La mezcla de reacción se entremezcla continuamente y se enfría a la temperatura deseada. Luego la alimentación de F_2 (10 % en peso), diluida con N_2 (90 % en peso), se introduce de manera continua directamente dentro de la mezcla de reacción a través de un tubo sumergido hasta que se haya añadido aproximadamente un 90 % de la cantidad estequiométrica que se necesita para convertir la totalidad del TFP. La temperatura y la presión en el reactor se controlan automáticamente en los puntos de ajuste deseados situados entre -20 y -55°C y una presión constante de 2,76 bares (40 psig). Las temperaturas se escogen para reducir al mínimo la cantidad de TFP que saldrá del reactor con el diluyente N_2 . Los gases que salen del reactor se hacen pasar a través de una solución de compuesto carboxílico depurador cáustico y de una columna con alúmina activada para eliminar la acidez y luego a través de una columna con dri-rite para eliminar la humedad, y finalmente el material orgánico es recogido en una DIT (acrónimo de Density Interface Trap = trampa con interfase de densidades). Cuando se ha añadido la cantidad deseada de F_2 , se sacan muestras del líquido de reacción. La muestra es absorbida en H_2O y el material orgánico es recuperado por una separación de fases. El material orgánico es luego analizado por GC y GC/MS. El material remanente en el reactor es separado por ebullición a través de un sistema de depuración y el material orgánico es

recogido en una DIT y analizado por GC y GC/MS. Los análisis se usan para determinar que la reacción tiene una selectividad global para el CF₃CHFCH₂F de aproximadamente un 36-45 %.

Ejemplo 19

5 Este Ejemplo ilustra la reacción por adición del F₂ con el CF₃CH=CH₂ en una reacción en fase gaseosa que se ilustra por el siguiente esquema de reacción:



10 Se usa el mismo aparato que se ha descrito en el Ejemplo 25, excepto que el TFP gaseoso y el F₂ al 10 % (90 % de dilución en peso / en N₂) se alimentan al reactor de Parr a través de un tubo de inmersión común. El TFP se alimenta en un exceso estequiométrico de un 50 %. El reactor es mantenido a -18°C y a la presión atmosférica. El efluente del reactor se hace pasar a través de una DIT, que recoge la mayor parte del material orgánico. Solamente un par de gramos de vapor se dejan en el reactor de Parr al final del experimento. Un análisis por GC del material indica un grado de conversión de aproximadamente un 10 % del propileno. La selectividad para el CF₃CHFCH₂F es de
15 aproximadamente un 52 % basándose en el porcentaje del área según la GC.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf), comprendiendo dicho método las etapas de:
 - a) convertir el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ en $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) mediante una reacción por adición de un halógeno, en que la etapa de reacción por adición de un halógeno comprende poner en contacto el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ con flúor gaseoso; y
 - b) deshidrohalogenar el $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) para formar el $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf).
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción por adición de un halógeno es una reacción en fase gaseosa/líquida.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la reacción por adición de un halógeno es una reacción en fase gaseosa.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción de deshidrohalogenación comprende exponer el $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) a un agente de deshidrohalogenación que comprende hidróxido de potasio (KOH).
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el KOH se proporciona en forma de una solución acuosa que comprende de 10 % a 50 % en peso de KOH.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, en el que el $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) está presente en una proporción de desde 0,9 a 10 % en moles.
7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la reacción de la deshidrohalogenación comprende poner en contacto el $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) con un catalizador basado en níquel, un catalizador basado en carbono, o una combinación de éstos.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la reacción de deshidrogenación se realiza en la presencia de fluoruro de hidrógeno (HF) y de un gas inerte en una relación en volumen de $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F} : \text{HF} : \text{gas inerte}$ de desde 100:20:20 a 100:80:80.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la reacción de deshidrohalogenación se realiza a una temperatura de desde 450°C a 600°C.