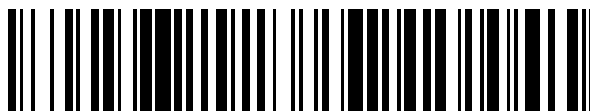


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 343**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2008 E 08840751 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2203402**

54 Título: **Procedimientos para la síntesis de olefinas fluoradas**

30 Prioridad:

15.10.2007 US 68509

12.10.2008 US 249958

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

19.05.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

101 COLUMBIA ROAD

MORRISTOWN, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

MUKHOPADHYAY, SUDIP;

LIGHT, BARBARA A.;

CANTLON, CHERYL L.;

JOHNSON, ROBERT C. y

BORTZ, CHERYL L.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 461 343 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

Procedimientos para la síntesis de olefinas fluoradas

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente provisional de los EE.UU. nº 60/068.509, presentada el 15 Octubre de 2007.

CAMPO DEL INVENTO

El presente invento se refiere a unos métodos para la preparación de olefinas fluoradas, y en particular de propenos tetrafluorados. En unas formas específicas de realización, el invento se refiere a unos procedimientos para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf).

10 **ANTECEDENTES**

Los hidrofluorocarbonos (HFC's), en particular los hidrofluoroalquenos (es decir las hidrofluoroolefinas (HFOs)) tales como tetrafluoropropenos (incluyendo al 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf)) se han descrito como que son unos eficaces agentes refrigerantes, agentes extintores de incendios, medios para la transferencia de calor, agentes propulsores, agentes espumantes, agentes de expansión y soplado, dieléctricos gaseosos, soportes y vehículos de 15 agentes esterilizantes, medios de polimerización, fluidos para la eliminación de partículas, fluidos de soporte para agentes abrasivos pulidores, agentes de desecación por desplazamiento y fluidos de trabajo de ciclos de energía. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFCs) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), ambos de los cuales dañan potencialmente a la capa de ozono de la tierra, los HFCs no contienen cloro, y por lo tanto no constituyen ninguna amenaza para la capa de ozono.

20 Sin embargo, en comparación con los HFCs, las HFOs son en términos generales incluso más favorables ecológicamente, a causa de que ellos tienen en general un más bajo potencial de calentamiento global (GPW, acrónimo de Global Warming Potential).

Se conocen varios métodos para preparar hidrofluoroalcanos. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. nº 4.900.874 describe un método de preparar unas olefinas que contienen flúor por puesta en contacto de hidrógeno gaseoso con 25 unos alcoholes fluorados. La patente de los EE.UU. nº 2.931.840 describe un método de preparar olefinas que contienen flúor mediante una pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. La preparación del HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre ha sido descrita. 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, la patente de los EE.UU. nº 5.162.594 describe un procedimiento en el que se hace reaccionar al tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefinas.

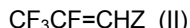
30 La patente de los EE.UU. nº 6.548.719 describe en términos generales la producción de una amplia gama de fluoroolefinas por deshidrohalogenación, en la presencia de un catalizador de transferencia de fases, un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{C}(\text{R}^1_a\text{R}^2_b)\text{C}(\text{R}^3_c\text{R}^4_d)$, con por lo menos un hidróxido de metal alcalino, en donde los sustituyentes **R** son tal como se han definido en esa patente, con la condición de que ha de haber por lo menos un hidrógeno y un halógeno en átomos de carbono adyacentes.

35 La preparación del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se describe en la patente de los EE.UU nº 5.986.151 y en la patente de los EE.UU. nº 6.124.510. Estas patentes describen unos procedimientos que comprenden una deshidrofluoración catalítica del $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ en la fase gaseosa para proporcionar el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$. Sin embargo, cada uno de estos métodos tiene la desventaja de estar limitado por la necesidad de aislar el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ("245fa") como un reaccionante de partida, que puede ser indeseable por unos motivos que incluyen el coste y la disponibilidad de los materiales.

El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A1-2007197842 describe un procedimiento para la producción de olefinas fluoradas, de manera preferible de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. El procedimiento comprende convertir por lo menos a un compuesto de fórmula (I):

45
$$\text{C}(\text{X})_m\text{CCl}(\text{Y})_n\text{C}(\text{X})_m \quad (\text{I})$$

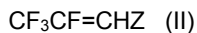
en por lo menos un compuesto de fórmula (II)



en donde cada uno de los **X**, **Y** y **Z** es independientemente H, F, Cl, I o Br, cada uno de los **m** es independientemente 1, 2 o 3, y **n** es 0 o 1. En unas formas preferidas de realización, el compuesto de fórmula (I) 50 comprende un compuesto en el que **n** es 1 y cada uno de los **X** e **Y** es independientemente H, F o Cl. Dichas formas de realización incluyen convertir a por lo menos un alcano de C3 que tiene la fórmula (IB):



en por lo menos un compuesto de fórmula (II)



en donde cada uno de los **X e Y** es independientemente H, F o Cl.

SUMARIO DEL INVENTO

- 5 Los solicitantes han descubierto un procedimiento para la síntesis de unas olefinas fluoradas y, en unas formas de realización particularmente preferidas, de unas olefinas tetrafluoradas que tienen F en un carbono no terminal insaturado, tal como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Los procedimientos preferidos del presente invento, de acuerdo con una forma de realización comprenden en términos generales:

- 10 (a) hacer reaccionar HF con un compuesto $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (IIIB)
- $$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Z}^2 \quad (\text{IIIB})$$
- 15 (b) exponer a dicho compuesto de fórmula (IIIB) a unas condiciones de reacción que son eficaces para convertir a dicho compuesto de fórmula (IIIB) en un compuesto de fórmula (IV)
- $$\text{CF}_3\text{CZ}=\text{CH}_2 \quad (\text{IV})$$
- en donde **Z** es Cl, I, Br o F; y **Z²** es Cl o F.

En ciertas formas de realización altamente preferidas, el compuesto de fórmula (IIIB) comprende $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb).

- 20 El presente invento está dirigido, por lo tanto, a unos procedimientos que implican, en una forma de realización, la producción de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ y que se pueden someter a un aumento de escala, a partir de unos materiales de partida fácilmente disponibles y relativamente baratos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACIÓN

- 25 El presente invento se dirige, en unas formas preferidas de realización, a unos métodos para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ ("HFO-1234yf").

- 30 La etapa de hacer reaccionar HF con un compuesto $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ se puede someter a un gran número de condiciones de tratamiento y etapas específicas de acuerdo con las enseñanzas contenidas en el presente texto, y todas dichas variaciones están dentro del alcance amplio del presente invento. Por ejemplo, la etapa de reacción (a) puede comprender una reacción por adición en fase líquida o en fase gaseosa, o bien catalizada o bien no catalizada, aunque generalmente se prefieren unas reacciones catalizadas en fase líquida.

- 35 En ciertas formas de realización, se prefiere que la etapa de reacción comprenda exponer a los reaccionantes, de manera preferible a una temperatura de desde aproximadamente 0 °C hasta aproximadamente 250 °C, y de manera incluso más preferible a una temperatura de desde aproximadamente 150 °C hasta aproximadamente 250 °C, en la presencia de un catalizador, que de manera preferible es un halogenuro de un metal seleccionado entre los elementos del período 5, de los grupos 10 hasta 15. Un catalizador altamente preferido comprende, y de manera preferible comprende en una proporción mayoritaria, uno o más halogenuros de antimonio, de manera preferible el SbCl_5 .

- 40 Se considera que se pueden usar numerosas y variadas otras condiciones de reacción para la etapa de reacción (a). Por ejemplo, la presión de reacción puede variar ampliamente, pero en unas formas preferidas de realización la reacción se realiza bajo presión, de manera preferible bajo una presión de por lo menos aproximadamente 3.549 kPa (500 psig), de manera más preferible bajo unas presiones de desde aproximadamente 3.549 kPa (500 psig) hasta aproximadamente 6.996 kPa (1.000 psig), y de manera incluso más preferible bajo unas presiones de desde aproximadamente 4.928 kPa (700 psig) hasta aproximadamente 6.996 kPa (1.000 psig). Además, en particular para unas condiciones de reacción discontinuas, se considera que el período de tiempo de reacción ha de ser de desde aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 24 horas, de manera más preferible de desde aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 15 horas.

- 50 De manera preferible, la etapa de reacción (a) produce un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (IIIB). En unas formas preferidas de realización, el grado de conversión del compuesto $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ en la reacción es de desde aproximadamente 70 % hasta aproximadamente 100 % y la selectividad de la reacción para los compuestos de fórmula (IIIB), y de manera más preferible para el HFC-245eb, es de desde aproximadamente 40 % hasta aproximadamente 70 %. En ciertas formas preferidas de realización, el producto de reacción contiene también, además del preferido HFC-245eb, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-244), $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-243), $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ (HCFC-244), $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HFCO-1233), $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ (HCFC-244) y un alquitrán.

De manera opcional, pero preferible, el producto de reacción procedente de la etapa de reacción (a) es sometido a una o más etapas de separación, que incluyen de manera preferible una destilación, para producir un producto que tiene una concentración relativamente más alta de compuestos de fórmula (IIIB), y de manera más preferible del $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$, para usarse como un material de alimentación a la etapa de exposición (b). En ciertas formas de realización preferidas, la concentración de compuestos de fórmula (IIIB) (excluyendo al fluido de vehículo u otros componentes inertes) es de por lo menos aproximadamente 90 %, y de manera incluso más preferible de por lo menos aproximadamente 95 %, en peso.

Después de la etapa de reacción (a), el producto de reacción, o por lo menos una parte del mismo, con o sin fraccionamiento, es expuesto de manera preferible a unas condiciones de reacción que son eficaces para producir un producto de reacción que comprende por lo menos un compuesto de fórmula (IV), de manera más preferible de fórmula (IVA), y de manera incluso más preferible el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). En unas formas preferidas de realización, la etapa de exposición comprende deshidrohalogenar al compuesto de fórmula (IIIB), en la fase gaseosa y/o líquida. Aunque se considera que se pueden utilizar numerosas etapas de deshidrohalogenación con un buen efecto de acuerdo con las enseñanzas contenidas en el presente texto, se prefiere en ciertas formas de realización que la etapa de deshidrohalogenación comprenda poner en contacto el compuesto de fórmula (IIIB), en la fase líquida con una solución de hidróxido de potasio, en la presencia, o no, de un éter corona, o en la fase gaseosa con un catalizador, a una temperatura relativamente elevada, durante un período de tiempo suficiente para convertir al compuesto en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Para unas formas de realización que implican la preferida deshidrofluoración en fase líquida, se prefiere en términos generales que el compuesto de fórmula (IIIB) se haga reaccionar en el seno de KOH acuoso en una concentración de desde aproximadamente 10 % hasta aproximadamente 35 %, de manera preferible de desde aproximadamente 20 % hasta aproximadamente 25 %, a unas temperaturas de desde aproximadamente 25 °C hasta aproximadamente 90 °C, y de manera más preferible de desde aproximadamente 45 °C hasta aproximadamente 80 °C.

Se considera que se pueden usar numerosas y variadas otras condiciones de reacción para la deshidrohalogenación en fase líquida. Por ejemplo, la presión de reacción puede variar ampliamente, pero en unas formas preferidas de realización, la reacción se realiza, por lo menos en parte, bajo presión, de manera preferible bajo una presión de por lo menos aproximadamente 791 kPa (100 psig), de manera más preferible bajo una presión de desde aproximadamente 1.136 kPa (150 psig) hasta aproximadamente 1.480 kPa (200 psig), y de manera incluso más preferible bajo una presión de desde aproximadamente 1.136 kPa (150 psig) hasta aproximadamente 1.342 kPa (180 psig). Además, particularmente para unas condiciones de reacción discontinuas, se considera que el período de tiempo de reacción ha de ser de desde aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 24 horas, de manera más preferible de desde aproximadamente 15 horas hasta aproximadamente 25 horas.

Unas preferidas reacciones de deshidrohalogenación en fase gaseosa comprenden introducir una corriente que contiene el compuesto de fórmula (III) dentro de un reactor que contiene de manera preferible un catalizador, de manera más preferible un lecho de catalizador basado en un metal, de manera aún más preferible Pd o Ni sobre carbón, que está mantenido a una temperatura de desde aproximadamente 200 °C hasta aproximadamente 500 °C, y de manera incluso más preferible a unas temperaturas de desde aproximadamente 250 °C hasta aproximadamente 500 °C.

Puede ser posible, en ciertas formas de realización, utilizar una etapa de exposición realizada de acuerdo con las enseñanzas de la patente de los EE.UU. n.º 6.548.719, que ha sido cedida al cesionario del presente invento. Una deshidrofluoración en fase gaseosa con un catalizador apropiado y a una temperatura elevada, se puede realizar también en ciertas formas de realización de acuerdo con los modos de proceder que se describen en la patente de los EE.UU. n.º 5.986.151.

La etapa de exposición produce de manera preferible una corriente de productos de reacción que comprende un tetrafluoropropeno, y en particular el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). En unas formas preferidas de realización, el grado de conversión del compuesto de fórmula III en la reacción de deshidrohalogenación es de desde aproximadamente 70 % hasta aproximadamente 100 % y la selectividad de la reacción para la fórmula (IV), y para el HFO-1234yf en particular, es de desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 95 %, de manera más preferible de desde aproximadamente 80 hasta 95 %.

De manera opcional, pero preferible, el producto de reacción procedente de la etapa de exposición (b) es sometido a una o más etapas de separación, que incluyen de manera preferible una destilación, para producir un producto que tiene una concentración relativamente más alta de compuestos de fórmula (IV), de manera más preferible de compuestos de fórmula (IV), y de manera incluso más preferible de HFO-1234yf. En ciertas formas de realización, la concentración de compuestos de fórmula (IV) (excluyendo al fluido portador o a otros compuestos inertes) es de por lo menos aproximadamente 90 %, y de manera incluso más preferible de por lo menos aproximadamente 95 %, en peso.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 – Síntesis de CF₃CHFCH₂F (245eb) por una reacción catalítica en fase líquida de CCl₂=CClCH₂Cl con HF

5 350 gramos de HF y 50 gramos de CCl₂=CClCH₂Cl se cargaron en un autoclave de Monel, revestido con teflón, que tenía una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a 100 °C y, cuando la temperatura llegó a 100 °C, se añadieron 75 gramos de SbCl₅ a la mezcla de reacción. La mezcla se agitó durante 12 horas bajo una presión de 4.411 kPa (625 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente y se añadieron luego lentamente 300 ml de agua dentro del autoclave durante un periodo de tiempo de 45 min. Después de una completa adición de agua mediando agitación, el reactor se enfrió a la temperatura ambiente, y luego los gases de la parte superior se transfirieron a otro cilindro colector. El rendimiento del CF₃CHFCH₂F fue de 53 % con un nivel de conversión del CCl₂=CClCH₂Cl de aproximadamente 100 %. Los otros subproductos principales fueron CF₃CHFCH₂Cl, CF₃CHClCH₂F, CF₃CHClCH₂Cl, CF₃CCl=CH₂, CF₃CFCICH₃, y un isómero no identificado. El producto deseado, CF₃CHFCH₂F, se aisló por destilación con una pureza de 99 %.

Ejemplo 2 – Síntesis de CF₃CHFCH₂F (245eb) por una reacción catalítica en fase líquida de CCl₂=CClCH₂Cl con HF

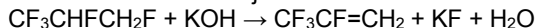
15 350 gramos de HF, 50 gramos de CCl₂=CClCH₂Cl y 75 gramos de SbCl₅ se cargaron en un autoclave de Monel, revestida con teflón que tenía una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a 125 °C durante 12 h bajo una presión de 5.224 kPa (743 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y se añadieron luego lentamente 300 ml de agua dentro del autoclave durante un periodo de tiempo de 45 min. Después de una completa adición de agua mediando agitación, el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y los gases de la parte superior se transfirieron a otro cilindro colector. El rendimiento del CF₃CHFCH₂F fue de 57 % con un nivel de conversión del CCl₂=CClCH₂Cl de aproximadamente 100 %. Los otros subproductos principales fueron CF₃CHFCH₂Cl, CF₃CHClCH₂Cl, CF₃CHClCH₂F, CF₃CCl=CH₂, CF₃CFCICH₃, y un alquitrán. El producto deseado, CF₃CHFCH₂F, se aisló por destilación con una pureza de 99 %.

Ejemplo 3 – Síntesis de CF₃CHFCH₂F (245eb) por una reacción catalítica en fase líquida de CCl₂=CClCH₂Cl con HF

25 350 g de HF, 50 g de CCl₂=CClCH₂Cl y 75 g de SbCl₅ se cargaron en un autoclave que tenía una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a 150 °C durante 8 h bajo una presión de 6.376 kPa (910 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente y luego se añadieron lentamente 300 ml de agua dentro del autoclave durante un período de tiempo de 45 min. Después de una completa adición de agua mediando agitación, el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y luego los gases de la parte superior se transfirieron a otro cilindro colector. El rendimiento del CF₃CHFCH₂F fue de 59 % con un nivel de conversión del CCl₂=CClCH₂Cl de aproximadamente 100 %. Los otros subproductos principales fueron en su mayor parte polímeros y alquitranes.

Ejemplo 4 - Síntesis de CF₃CF=CH₂ (HFO-1234yf) por una reacción en fase gaseosa de CF₃CHFCH₂F

35 1,32 kg (9,85 moles) de CF₃CHFCH₂F (con una pureza de 99 %) se agitan con 2,5 l (10,1 moles) de una solución de KOH al 25 % en la presencia o ausencia de 18-éter corona a 50 °C. Sin estar vinculado a ninguna teoría, se cree que la reacción se desarrolla tal como se indica más abajo:



40 Un autoclave con una capacidad de 2 galones, limpiado y ensayado para detectar las fugas, se puso en vacío y luego se cargaron dentro de él 2,5 l de una solución de KOH como se indica más arriba. La solución de KOH se enfrió a 0 °C por medio de un dispositivo enfriador. El autoclave se puso en vacío de nuevo y, usando un vacío, se cargaron luego dentro de él 1,32 kg de CF₃CHFCH₂F. El reactor cerrado herméticamente se calentó gradualmente con agitación a 55 °C y luego se calentó ajustando la temperatura a 55 °C. Después de un periodo de tiempo de reacción de aproximadamente 45 min., la temperatura aumentó hasta 70 °C mediante una reacción exotérmica (la presión fue de 1.239 kPa (165 psig)). Un líquido de enfriamiento a 0 °C se aplicó para llevar la temperatura hasta 57 °C. Luego se continuó la reacción a 55 °C durante 20 h.

La mezcla de reacción se enfrió a 30 °C y el producto gaseoso se transfirió a un cilindro a la temperatura de una mezcla de hielo seco y acetona. Se recogieron 1,1 kg del CF₃CF=CH₂ con una pureza según la GC (cromatografía de gases) de 98,6 %.

Ejemplo 5 - Síntesis de CF₃CF=CH₂ (HFO-1234yf) mediante una reacción en fase gaseosa de CF₃CHFCH₂F, CF₃CHFCH₂Cl y CF₃CHClCH₂F

50 En una reacción de deshidrohalogenación en fase gaseosa, se hicieron pasar 50 cm³ en condiciones normales de CF₃CHFCH₂F sobre un lecho de catalizador de 100 cm³ que comprendía una malla de Cr₂O₃ o Ni o carbón activado

o Pd/C o Ni/C dentro de un reactor de Monel, en la presencia de 20 cm³ en condiciones normales de HF, a 250-400 °C para sintetizar el CF₃CF=CH₂ que finalmente se recogió en un grifo de hielo seco. Los resultados de usar diferentes catalizadores se muestran en la Tabla 1.

5 En una típica reacción, un reactor de Monel que tenía una longitud de 22 pulgadas con un diámetro interno de 1,27 cm (½ pulgada), se cargó con 100 cm³ de un catalizador. Una corriente de 20 cm³ en condiciones normales de N₂ se mantuvo siempre durante la reacción. La temperatura del reactor se aumentó luego gradualmente hasta la deseada temperatura de reacción. El HFC-245eb se hizo pasar a través de unos dispositivos controladores del caudal de gas dentro de un precalentador. La temperatura del precalentador se mantuvo en 300 °C. La corriente gaseosa que salía del precalentador se hizo pasar a través del lecho de catalizador a la temperatura deseada durante un período de tiempo especificado. Se usaron una GC en línea y una GCMS (cromatografía de gases con espectro de masas) para analizar las muestras tomadas en la conducción de salida desde el reactor a unos intervalos de tiempo regulares. Finalmente, la corriente de salida del reactor se hizo pasar a una solución del agente depurador KOH al 20 % a la temperatura ambiente para eliminar cualquier cantidad de HF que se formase in situ durante la reacción. La mezcla gaseosa de salida que procedía de la solución de agente depurador, se condensó luego en una trampa de hielo seco para recoger los productos. El producto deseado CF₃CF=CH₂ (1234yf) se aisló luego por destilación a partir de la mezcla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Deshidrofluoración del 245eb con diferentes catalizadores heterogéneos

# (n°)	Catalizador	Caudal del 245eb, g/h	T °C	Grado de conversión del 245eb	Selectividad para el 1234yf
1A	Malla de Ni	10	495	36	100
1B	Malla de Ni	10	525	67	100
1C	Malla de Ni	10	565	89	78
2A	2 % en peso de Ni/C	10	495	63	94
2B	2 % en peso de Ni/C	10	525	79	84
2C	2 % en peso de Ni/C	8	565	100	69
3A	Oxifluoruro de Cr	11	420	69	47
3B	Oxifluoruro de Cr	10	440	78	43
4A	Carbono	10	500	32	96
4B	Carbono	11	550	69	86
4C	Carbono	12	600	85	76
5A	1,5 % en peso de Pd/C	5	450	56	58
5B	1,5 % en peso de Pd/C	7	475	68	53
6A	4-6 % en peso de FeCl ₃ /C	8	250	42	49
6B	4-6 % en peso de FeCl ₃ /C	8	300	59	37

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de 2-halo-3,3,3-fluoropropenos, que comprende
- 5 (a) hacer reaccionar HF con un compuesto $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (IIIB)
- $$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Z}^2 \quad (\text{IIIB})$$
- (b) exponer a dicho compuesto de fórmula (IIIB) a unas condiciones de reacción que son eficaces para convertir a dicho compuesto de fórmula (IIIB) en un compuesto de fórmula (IV)
- 10 $\text{CF}_3\text{CZ}=\text{CH}_2 \quad (\text{IV})$ en la que Z es Cl, I, Br o F; y Z² es Cl o F.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula (IIIB) es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula (IIIB) es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho compuesto de fórmula
- 15 (IV) es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de reacción (a) es una reacción catalizada en fase líquida, que comprende hacer reaccionar dicho HF con dicho compuesto $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ a una temperatura de desde 0 °C hasta 250 °C en la presencia de un catalizador.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de reacción (a) se
- 20 lleva a cabo bajo una presión de desde 3.549 kPa (500 psig) hasta 6.996 kPa (1.000 psig).
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de exposición (b) es una reacción en fase líquida que implica poner en contacto el compuesto de fórmula (IIIB) con una solución de hidróxido de potasio y, opcionalmente, un éter corona.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha etapa de exposición (b) es
- 25 una reacción en fase de vapor que implica poner en contacto el compuesto de fórmula (IIIB) con un catalizador que está basado en un metal.