

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 854**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/10 (2006.01)
C07C 17/02 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2006 E 06844259 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 1943202**

54 Título: **Método para producir compuestos orgánicos fluorados**

30 Prioridad:

03.11.2005 US 733444 P
03.11.2005 US 733383 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
Law Department AB/2B, 101 Columbia Road
Morristown NJ 07962, US

72 Inventor/es:

MUKHOPADHYAY, SUDIP;
NAIR, HARIDASAN;
VAN DER PUY, MICHAEL;
TUNG, HSUEH SUNG;
MERKEL, DANIEL C.;
DUBEY, RAJESH;
MA, JING JI;
LIGHT, BARBARA;
FLEMING, KIM;
BORTZ, CHERYL y
UDY, RICHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 530 854 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 producir compuestos orgánicos fluorados.

Antecedentes

(1) Campo de la invención:

- 5 Esta invención se refiere a nuevos métodos para preparar compuestos orgánicos fluorados y más en particular a métodos para producir olefinas fluoradas.

(2) Descripción de la técnica relacionada:

10 Se ha descrito que los hidrofluorocarbonos (los HFC, por sus siglas en inglés), en particular hidrofluoroalquenos tales como tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf)) son refrigerantes, extinguidores de fuego, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes espumantes, agentes sopladores, dieléctricos gaseosos, portadores de esterilización, medios de polimerización, fluidos de eliminación de materiales en forma de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos de pulido, agentes secantes de desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclo eléctrico, eficaces. A diferencia de los clorofluorocarbonos (los CFC, por sus siglas en inglés) y los hidroclorofluorocarbonos (los HCFC, por sus siglas en inglés), que dañan ambos potencialmente la capa de ozono de la Tierra, los HFC no contienen cloro y así no representan una amenaza para la capa de ozono.

15 Se conocen diversos métodos para preparar hidrofluoroalcanos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.900.874 (Ihara et al) describe un método para preparar olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. La Patente de EE.UU. N° 2.931.840 (Marquis) describe un método para preparar olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoro de azufre. Véase Banks, et al., *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 82, Iss. 2, pág. 171-174 (1.997). También, la Patente de EE.UU. N° 5.162.594 (Krespan) describe un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en fase líquida para producir un producto polifluoroolefínico.

20 La Patente de EE.UU. N° A-2996555 describe la preparación en fase vapor de fluorohidrocarbonos y en particular 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). La preparación de HFO-1234yf se describe como que implica reacción en fase vapor de fluoruro de hidrógeno y un compuesto orgánico con la fórmula $CX_3CF_2CH_3$, en la que X se selecciona de cloro, bromo y flúor, en una zona de reacción mantenida a una temperatura por encima de 150°C y que contiene un catalizador de oxifluoruro de cromo.

25 Henne *et al* J. Am. Chem. Soc. (1.941) 63: 2.692-2.694 describen la preparación de derivados clorados de 2-fluoropropano, por ejemplo por reacción de fluoruro de hidrógeno con $CH_2=CClCH_2Cl$.

30 La patente japonesa JP-A-10 007605 describe la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno por reacción de 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador.

35 La patente británica GB-A-844597 describe la preparación de 3,3,3-trifluoropropeno poniendo en contacto fluoruro de hidrógeno y un hidrocarburo halogenado de tres carbonos que contiene tres o cuatro átomos de hidrógeno y tres o cuatro átomos de halógeno distintos de yodo, no más de dos de los cuales son flúor, y con un átomo de carbono terminal que no contiene hidrógeno en el mismo, en una relación molar de fluoruro de hidrógeno a hidrocarburo halogenado de 3: 1, durante un tiempo de contacto de al menos 0,5 segundos y a una temperatura por encima de 150°C y en presencia de un catalizador de oxifluoruro de cromo.

40 A pesar de las explicaciones anteriores, los solicitantes han llegado a apreciar una necesidad continuada de métodos para preparar con eficacia ciertos hidrofluorocarbonos, en particular tetrafluoropropenos tales como HFO-1234yf.

Sumario de la invención

Los solicitantes han desarrollado un método para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233xf) como se define en la reivindicación 1.

45 En realizaciones preferidas, la conversión del material de partida 2-fluoro-2,3,3,3-tetracloropropano (HCFC-241bb) en la reacción es de aproximadamente 70% a aproximadamente 100%. En algunas realizaciones, incluyendo aquellas que producen niveles de conversión como se indica en la presente memoria, la selectividad de la reacción a tetrafluoropropeno y a HFO-1234yf en particular, es de aproximadamente 5 a aproximadamente 40%. En algunas realizaciones preferidas, el producto de reacción contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HFO-1233xf) con una selectividad de desde aproximadamente 50% a aproximadamente 90%.

Descripción detallada de realizaciones preferidas.

Un aspecto beneficioso de la presente invención es que permite la producción de HFO-1233xf a partir de materiales

de partida de relativamente bajo coste y fácilmente obtenibles. Más específicamente, algunas realizaciones preferidas de la presente invención implican producir el HFO-1233xf deseado a partir de olefina de tres átomos de carbono, tales como propileno. El propileno es, en muchas realizaciones, un material de partida ventajoso debido a que es relativamente económico, es relativamente fácil de manipular y está fácilmente disponible en general en cantidades comerciales.

5

Así, en ciertas realizaciones los presentes métodos incluyen la etapa de hacer reaccionar olefina de 3 átomos de carbono, tal como propileno, con un agente halogenante (tal como ClF o HF) en condiciones eficaces para producir $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o para producir un compuesto de la fórmula (III):



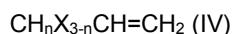
10 donde n es 0, 1 ó 2, cada X es Cl y cada Y es independientemente H o F. Esta reacción se refiere a veces en la presente memoria por conveniencia, pero no necesariamente como limitación, como una reacción de adición de halógeno.

Preferiblemente, se hace reaccionar después $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o el compuesto de fórmula (III), preferiblemente en una reacción de fotocloración, para producir un producto de reacción que contiene al menos un compuesto, incluyendo HCFC-241bb. Se expone después HCFC-241bb a condiciones de reacción, que se refieren a veces en la presente memoria por conveniencia, pero no necesariamente como limitación, como fluoración para producir un producto de reacción conteniendo HFO-1233xf. Se describen a continuación aspectos preferidos de cada una de estas etapas preferidas, usándose los títulos usados como encabezados para estas etapas por conveniencia pero no necesariamente como limitación.

15

20 A. Reacción de olefina de tres átomos de carbono con agente halogenante.

En realizaciones preferidas, se pone en contacto un compuesto de fórmula (IV)



en condiciones de reacción con un compuesto de fórmula X_mY_{2-m} en la que X, Y son como se definió anteriormente, siempre que el compuesto no sea H_2 y m sea 0, 1 ó 2, para producir $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o un compuesto de fórmula (III), es decir, $\text{CH}_n\text{X}_{3-n}\text{CXYCH}_3$, donde n es 0, 1 ó 2. En realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (IV) es propileno y el compuesto de fórmula X_mY_{2-m} es uno o más de ClF, Cl_2 , F_2 y HF, preferiblemente uno o más de ClF, Cl_2 y HF. El compuesto X_mY_{2-m} y los compuestos que realizan una función similar en las presentes reacciones, se refieren en la presente memoria como agentes de halogenación.

25

En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto comprende poner en contacto (preferiblemente por introducción en un reactor) los compuestos en una relación molar agente de halogenación: fórmula (IV) de desde aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 e incluso más preferiblemente de desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1. En realizaciones preferidas en que el compuesto de X_mY_{2-m} comprende HF y el compuesto de fórmula (IV) comprende propileno, la relación molar HF:propileno de las alimentaciones al reactor son de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 4:1. En realizaciones preferidas en que el compuesto de X_mY_{2-m} comprende ClF (X es Cl, Y es F y m es 1) y el compuesto de fórmula (IV) comprende propileno, la relación molar de ClF: propileno de las alimentaciones al reactor son de aproximadamente 10 a aproximadamente 0,1 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 0,2. En realizaciones preferidas en que el compuesto de X_mY_{2-m} comprende Cl_2 (m es 2 y X es Cl) y el compuesto de fórmula (IV) comprende propileno, la relación molar de Cl_2 :propileno de las alimentaciones al reactor son de aproximadamente 5 a aproximadamente 0,1 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 0,2.

30

35

40

Esta etapa de reacción se puede llevar a cabo en la fase líquida y/o en la fase gaseosa y se considera que la reacción se puede realizar en modo discontinuo, continuo o una combinación de éstos.

1. Reacciones de adición de halógeno en fase líquida.

45

Aunque no se prefiere necesariamente, ciertas realizaciones de la presente invención (en particular cuando el compuesto X_mY_{2-m} es ClF, HF o Cl_2 , o combinaciones de dos o más de éstos) implican reacciones a relativamente baja temperatura en que se carga al menos el agente reaccionante orgánico o los agentes reaccionantes orgánicos al reactor como líquidos, mantenido el reactor preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente -90°C a aproximadamente -50°C y al menos una porción de la reacción se realiza en la fase líquida (el punto de ebullición normal H_nX_{3-n} del agente reaccionante preferido propileno es $-47,8^\circ\text{C}$). Sin embargo, se considera que al menos alguna porción del producto de reacción se puede producir y/o retirar de la mezcla de reacción en dichas realizaciones como un material gaseoso.

50

Para esas realizaciones preferidas que utilizan ClF como agente reaccionante, se prefiere a veces proporcionar ClF, preferiblemente in situ, por la reacción en fase líquida de HF y Cl_2 en presencia de catalizador, preferiblemente un catalizador de metal de transición e incluso más preferiblemente catalizadores de haluro de metal de transición tales

55

como FeCl_3 , TaCl_5 , TiCl_4 , SbCl_5 , SbCl_3 y CrCl_3 , SbF_3 , SbF_5 , AlF_3 y CrF_3 y combinaciones de dos o más de éstos. En ciertas realizaciones preferidas, por lo tanto, la presente etapa de halogenación comprende poner en contacto $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, HF y Cl_2 en presencia de un catalizador de metal, preferiblemente una sal de cloruro de metal, preferiblemente con adición de energía cinética para proporcionar una mezcla de reacción sustancialmente uniforme (tal como agitación) en condiciones eficaces para formar un producto de reacción que comprenda el compuesto deseado de fórmula (III).

En algunas realizaciones preferidas, la reacción se realiza a una temperatura de desde aproximadamente -90°C a aproximadamente -50°C , más preferiblemente de aproximadamente -80°C a aproximadamente -70°C , en condiciones eficaces para conseguir una conversión en porcentaje de al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente 90% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 100% del compuesto de fórmula (IV). Preferiblemente, las condiciones de reacción son eficaces para conseguir una selectividad en porcentaje a compuestos de fórmula (III) y preferiblemente 2-fluoropropano, de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 95%. En ciertas realizaciones preferidas, se consigue una selectividad de aproximadamente 98% o mayor.

Como se usa en la presente memoria, el término "conversión en porcentaje" con respecto a un agente reaccionante se refiere a los moles reaccionados en el procedimiento de reacción dividido por los moles de agente reaccionante en la alimentación al procedimiento multiplicado por 100.

Como se usa en la presente memoria, el término "selectividad en porcentaje" con respecto a un producto de reacción orgánico se refiere a la relación de los moles de ese producto de reacción al total de los productos de reacción orgánicos restantes multiplicados por 100.

En ciertas realizaciones preferidas, el tiempo de reacción para la reacción de halogenación en fase líquida preferida es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 horas. El producto de reacción en realizaciones preferidas incluye uno o más de $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ y/o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$. En realizaciones preferidas, el producto de reacción comprende de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 75% en peso de $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ y menos de aproximadamente 5% de $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$.

Se apreciará que están disponibles muchas alternativas para la provisión de CIF de acuerdo con esta etapa preferida de la presente invención y dentro del alcance de la presente. Como ejemplo, se puede proporcionar el agente reaccionante CIF en ciertas realizaciones simplemente adquiriendo la cantidad necesaria del material en la forma apropiada. En otras realizaciones preferidas, es deseable proporcionar el CIF realizando una reacción en fase líquida de HF y Cl_2 , preferiblemente en presencia de haluro de metal de transición tal como SbF_5 . Tales reacciones, especialmente las reacciones en una sola fase, se pueden conseguir usando cualquier equipo y condiciones conocidas y disponibles en la técnica para tales tipos de reacciones, preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente -50°C a -90°C e incluso más preferiblemente la temperatura de reacción se mantiene a una temperatura de desde aproximadamente -65°C a aproximadamente -85°C .

En ciertas realizaciones, se puede usar una reacción en dos fases, siendo la primera fase una reacción en fase gaseosa y siendo la segunda fase una reacción en fase líquida. En tales realizaciones, el CIF producido en esta primera fase de reacción y/o de otras fuentes, se carga después preferiblemente a un segundo recipiente de reacción o a una segunda región del mismo recipiente, preferiblemente un segundo autoclave, donde se pone en contacto con un compuesto de la fórmula (IV), tales como propileno, a una temperatura como se especificó anteriormente, preferiblemente a aproximadamente -75°C y preferiblemente en condiciones capaces de proporcionar selectividad para $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o un compuesto de fórmula (III), preferiblemente $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ de al menos aproximadamente 60% y hasta aproximadamente 75% o mayor.

2. Reacciones de adición de halógeno en fase gas/líquida.

Aunque no necesariamente preferida, la formación de $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o un compuesto de fórmula III también se puede llevar a cabo al menos parcialmente en una reacción en fase gas, preferiblemente en presencia de un catalizador. Por ejemplo, se puede conseguir alta conversión y selectividad en algunas realizaciones haciendo reaccionar primero HF y Cl_2 en una fase líquida y preferiblemente en una reacción en fase líquida continua, cargando al reactor un catalizador, preferiblemente un haluro de metal de transición tal como SbF_5 y llevando a cabo la reacción a una temperatura de desde aproximadamente -50°C a 50°C para producir CIF. En tales realizaciones se prefiere introducir el CIF producido en la fase gaseosa, junto con un compuesto de fórmula (IV), en un reactor en fase líquida, generalmente de acuerdo con las condiciones descritas anteriormente, para producir $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o un compuesto de fórmula (III), preferiblemente a una selectividad para $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ de al menos aproximadamente 60% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70%.

3. Reacciones de halogenación en fase gaseosa preferidas.

Para ciertas realizaciones preferidas, en particular aquellas realizaciones preferidas que utiliza HF como agente reaccionante, se prefiere proporcionar $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o un compuesto de fórmula (III) por una reacción en fase gaseosa de HF y un compuesto de fórmula (IV) en presencia de catalizador, preferiblemente un

catalizador de metal de transición, e incluso más preferiblemente un catalizador de haluro de metal de transición tal como FeCl_3 , TaCl_5 , TiCl_4 , SbCl_5 , SbCl_3 y CrCl_3 , SbF_3 , SbF_5 , AlF_3 y CrF_3 y combinaciones de dos o más de éstos. En ciertas realizaciones preferidas, por lo tanto, la etapa de halogenación preferida comprende poner en contacto $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, preferiblemente un catalizador a base de hierro e incluso más preferiblemente un catalizador de cloruro de hierro y mantener la temperatura del reactor a de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C , más preferiblemente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 35°C , con una presión del reactor preferida de desde aproximadamente 103 kPa (15 psia) a aproximadamente 1.379 kPa (200 psia) e incluso más preferiblemente de aproximadamente 138 kPa (20 psia) a aproximadamente 690 kPa (100 psia). En tales realizaciones preferidas, se carga preferiblemente HF al reactor, preferiblemente como un líquido (por ejemplo, manteniendo el recipiente que contiene el HF a presión, tal como 310 kPa manométrico (45 psig) de N_2 de presión de la cámara superior) y se carga al reactor el compuesto de la fórmula (IV), preferiblemente como un gas. En tales realizaciones, la conversión del compuesto de la fórmula (IV), en particular propileno, es preferiblemente al menos aproximadamente 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente 80% y selectividad para $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o compuestos de fórmula (III), en particular 2-fluoropropano, es preferiblemente al menos aproximadamente 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 80% y en ciertas realizaciones al menos aproximadamente 90%. En ciertas realizaciones preferidas se prefiere la selectividad de aproximadamente 95%. Ejemplos de otros catalizadores que se pueden usar en este aspecto de la invención incluyen carbono, nanotubos de carbono, SbCl_5/C , SbF_5/C , FeCl_3 , CrF_3 , oxifluoruro de Cr y Cr_2O_3 .

B. Cloración de $\text{CH}_3\text{-CHFCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o del compuesto de fórmula III

Según aspectos preferidos de esta invención, $\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ o $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ o un compuesto de fórmula (III), preferiblemente pero no necesariamente producido de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente, se clora para producir HCFC-241bb. En estos amplios aspectos, la etapa de cloración preferida es susceptible de un gran número de condiciones y etapas del procedimiento específicas de acuerdo con las explicaciones contenidas en la presente memoria y todas esas variaciones están dentro del amplio alcance de la presente invención. Se prefiere en particular, sin embargo, que la etapa de cloración comprenda fotocloración. Así, la etapa de reacción preferida comprende exponer los agentes reaccionantes, preferiblemente en una fase líquida, a radiación ultravioleta, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 nm. El agente de cloración comprende preferiblemente gas cloro, neto o preferiblemente con un diluyente tal como nitrógeno. Un catalizador de cloración, tal como V_2O_5 , Zeolitas y catalizador de Au/TiO_2 , se puede usar en ciertas realizaciones. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente -20°C a aproximadamente 200°C e incluso más preferiblemente de aproximadamente 25°C a aproximadamente 120°C durante un tiempo de desde aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 5 horas, más preferiblemente de aproximadamente 15 segundos a aproximadamente 30 min. El producto de reacción, que comprende un compuesto de la fórmula (I), también se puede someter opcionalmente después a una o más etapas de separación, tal como destilación, para retirar subproductos no deseados y producir una corriente relativamente concentrada en compuestos de la fórmula (I).

C. Formación de HFO-1233xf.

Los métodos de la presente invención comprenden preferiblemente hacer reaccionar HCFC-241bb con un agente de fluoración para producir HFO-1233xf.

Se considera que esta etapa de reacción se puede realizar usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las explicaciones completas contenidas en la presente memoria. Esta etapa de reacción comprende una reacción catalizada en fase gaseosa, en la que el catalizador se selecciona de FeCl_3 , oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo malla de Ni), NiCl_2 , CrF_3 . Otros catalizadores incluyen catalizadores a base de carbono, catalizadores a base de antimonio (tales como SbCl_5), catalizador a base de aluminio (tales como AlF_3 y Al_2O_3). Otros muchos catalizadores se pueden usar, incluyendo catalizador a base de paladio, catalizadores a base de platino, catalizadores a base de Rodio y catalizadores a base de rutenio. Por supuesto, se pueden usar juntos dos o más cualesquiera de estos catalizadores u otros catalizadores no citados en el presente documento.

En general se prefiere que los catalizadores sean pretratados por fluoración previamente a su uso. En realizaciones preferidas, la fluoración de los catalizadores comprende exponer el catalizador a una corriente de HF a aproximadamente la temperatura y presión de la reacción.

En ciertas realizaciones preferidas, la presente etapa de fluoración de HCFC-241bb para producir HFO-1233xf comprende poner en contacto HCFC-241bb con un agente de fluoración, preferiblemente en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de fórmula I de al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 55% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70%. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente aproximadamente 100%. Además, en ciertas realizaciones preferidas, la presente etapa de fluoración de HCFC-241bb para producir HFO-1233xf se realiza en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad de HFO-1233xf de al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. La selectividad de la reacción para HFO-1234yf es al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente

10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50% o mayor y la selectividad para HFO-1233xf es al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% e incluso más preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 60%.

Ejemplos

5 Se proporcionan características adicionales de la presente invención en los siguientes ejemplos, que no se deberían interpretar como limitantes de las reivindicaciones de ningún modo.

Ejemplos 1 - 24:

Estos ejemplos ilustran la fluoración-deshidrohalogenación en fase gaseosa de CCl₃CFCICH₃ (241bb) a CF₃CCl=CH₂ (1233xf) y CF₃CF=CH₂(1234yf). Se carga un reactor de tubo Monel de 56 cm (22 pulgadas) / 1,3 cm (½ pulgada) de diámetro con 120 cc de catalizador, como se especifica en la Tabla I a continuación. Todos los catalizadores son fluorados durante 6 h con 80 g/h de HF a la temperatura de la reacción a presión de 138 kPa manométrica (20 psig). El reactor se monta en el interior de un calentador con tres zonas (superior, media y fondo). La temperatura del reactor se controla usando termopares de 5 puntos mantenidos en el interior medio del reactor. La entrada del reactor está conectada a un precalentador, que se mantiene a aproximadamente 300°C por calentamiento eléctrico. Se alimenta HF líquido de un cilindro al precalentador a través de una válvula de aguja, caudalímetro de masa líquida y una válvula de control a un flujo constante de 1-1.000 g/h. Se mantiene el cilindro de HF a una presión constante de aproximadamente 276 kPa manométrica (40 psig) aplicando presión de gas N₂ anhidro a la cámara superior del cilindro. Se alimentan 10-120 g/h de compuesto orgánico de la fórmula I (HCFC-241bb) de un cilindro mantenido a aproximadamente 145°C por un regulador, válvula de aguja y un caudalímetro de masa gaseosa. También se alimenta el compuesto de la fórmula I poco a poco como líquido a 120°C de un cilindro al precalentador a través de una válvula de aguja, caudalímetro de masa líquida y una válvula de control a un flujo constante de 50-150 g/h. La tubería orgánica del cilindro al precalentador se mantiene a 265°C envolviéndola con un cable calefactor de temperatura constante y calentamiento eléctrico. Todos los cilindros de la alimentación se montaron en escalas para controlar su peso por diferencia. Las reacciones se realizan a una presión de reactor constante de aproximadamente 0-690 kPa manométricos (0-100 psig) controlando el flujo de gases de salida del reactor por otra válvula de control. Se analizan los gases que salen del reactor por GC y GC/MS on-line conectados por una disposición de válvulas de caja caliente para evitar la condensación. Se recogió el producto haciendo fluir los gases de salida del reactor por una disolución lavadora de KOH ac., al 20-60% en peso y atrapando después los gases de salida del lavador de polvos a un cilindro mantenido en nieve carbónica o N₂ líquido. Después se aislaron los productos por destilación. Los resultados se muestran en la Tabla I a continuación.

Tabla 1: CCl₃CFCICH₃ + 3HF → CF₃CF=CH₂ + HCl

Ejemplo / Catalizador	T, C	% Conversión de 241bb	% Selectividad para 1234yf	% Selectividad para 1233xf	% Selectividad 1234yf/1233xf
Ejemplo 1/ Oxofluoruro de Cromo	250	56	1	12	0,08
Ejemplo 2/ (Catalizador de Planta)	320	92	7	85	0,08
Ejemplo 3/ (Catalizador de Planta)	350	96	8	69	0,11
Ejemplo 4/ (Catalizador de Planta)	375	100	12	63	0,19
Ejemplo 5/ FeCl ₃ /C al 4-6% en peso	50	Obturado			

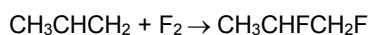
(continuación)

Ejemplo / Catalizador	T, C	% Conversión de 241bb	% Selectividad para 1234yf	% Selectividad para 1233xf	% Selectividad 1234yf/1233xf
Ejemplo 6/ (NORIT-RFC-3)	100	Obturado			
Ejemplo 7	120	100	14	57	0,25
Ejemplo 8	150	100	14	61	0,23
Ejemplo 9	200	100	11	54	0,2
Ejemplo 10	220	100	9	43	0,2
Ejemplo 11/ Carbono	300	56	11	26	0,42
Ejemplo 12/ Carbono	400	71	9	17	0,53
Ejemplo 13/ Carbono	500	89	5	14	0,36
Ejemplo 14/ Malla de Ni	250	42	7	29	0,24
Ejemplo 15/ Malla de Ni	350	84	10	62	0,16
Ejemplo 16/ Malla de Ni	425	100	14	53	0,26
Ejemplo 17/ 25 % en peso de SbCl ₅ /C	110@ 345 kPa manométrico (50 psig)	100	18	59	0,3
Ejemplo 18/ 25 % en peso de SbCl ₅ /C	120@ 345 kPa manométrico (50 psig)	100	21	49	0,42
Ejemplo 19/ 1,4% en peso de NiCl ₂ /Al ₂ O ₃	250				
Ejemplo 20/ 1,4% en peso de NiCl ₂ /Al ₂ O ₃	320	92	14	62	0,22
Ejemplo 21/ 1,4% en peso de NiCl ₂ /Al ₂ O ₃	350				
Ejemplo 22/ 1,4% en peso de Ni/Al ₂ O ₃	350	100	6	52	0,12
Ejemplo 23/ AlF ₃	150	82	0	8	0
Ejemplo 24/ CrF ₃	200	89	2	11	0,18

Además de los productos identificados en la tabla, otros compuestos producidos en la reacción son: 1,1,1-trifluoroetano (143a), 3-cloro-2,2,3,3-tetrafluoropropano(244cc), 3,3 -dicloro-2,2,3 -trifluoropropano(243cc), 1-propeno-1,1 -dicloro-2-fluoro, 2,3,3-tricloro-2-fluoropropano(251bb), 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (1233zd), 3,3,3-trifluoro-1-propeno (1243zf), 1,1-dicloro-2-fluoro-1-propeno, 2,3,3-tricloro-2-fluoropropano, diclorodifluoropropeno y negro de carbono.

Ejemplo comparativo 25

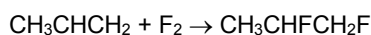
Este ejemplo ilustra la adición de F₂ a CH₃CH=CH₂ en una reacción en fase líquida, que se ilustra por el siguiente esquema de reacción:



Se burbujea aproximadamente 1-100% en peso de F₂ en nitrógeno por 125 g de propileno líquido en un reactor Hastelloy C con agitación a aproximadamente -50°C a -75°C durante aproximadamente 1 hora en presencia de HF como disolvente. Primero se carga un reactor Parr de 3,8 l (1 galón) con un disolvente relativamente inerte, HF, para ayudar con la transferencia de calor y la dilución del compuesto orgánico. Después se añaden 125 gramos de propileno en modo discontinuo al reactor. La mezcla de reacción se mezcla continuamente y se enfría a la temperatura deseada. Después, la alimentación de F₂ (1% en peso), diluida con N₂ (99% en peso), se introduce de manera continua directamente en la mezcla de reacción a través de un tubo de inmersión hasta aproximadamente 90% de la cantidad estequiométrica necesaria para convertir todo el propileno que se añade. La temperatura y la presión del reactor se controlan de manera automática en los puntos de ajuste deseados de entre -50 y -75°C y una presión constante de 276 kPa manométrica (40 psig). Las temperaturas se eligen para minimizar la cantidad de propileno que saldría del reactor con el diluyente de N₂. Los gases que salen del reactor se hacen pasar por una bombona lavadora cáustica y una columna de alúmina activada para retirar acidez, después una columna *dri-rite* para retirar humedad y finalmente se recoge la parte orgánica en un DIT. Cuando se añade la cantidad deseada de F₂ se muestrea el líquido de reacción. La muestra se absorbe en H₂O y se recupera la parte orgánica por separación de fases. La parte orgánica se analiza después por GC y GC/MS. El material restante en el reactor se separa por ebullición por el sistema lavador y la parte orgánica se recoge en el DIT y se analiza por GC y GC/MS. Los análisis se usan para determinar que la reacción presenta una selectividad total para CH₃CHFCH₂F de aproximadamente 36-45%.

Ejemplo comparativo 26

Este ejemplo ilustra la adición de F₂ a CH₃CH=CH₂ en una reacción de fase gas, que se ilustra por el siguiente esquema de reacción:



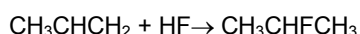
Se usa el mismo aparato que se describe en el Ejemplo 25, salvo que se alimenta propileno gaseoso y F₂ al 1% (dilución al 99% p/ N₂) en el reactor Parr vía un tubo de inmersión común. Se alimenta propileno en un exceso estequiométrico del 50%. Se mantiene el reactor a 70°C y a presión atmosférica. Se hace pasar el efluente del reactor por un DIT, que recogió la mayor parte de la parte orgánica. Sólo queda un par de gramos de vapor en el reactor Parr al final del experimento. El análisis por GC del material indicó conversión de aproximadamente 10% del propileno. La selectividad para CH₃CHFCH₂F es aproximadamente 32% basado en % de área de GC.

Ejemplo comparativo 27

Este ejemplo ilustra adición de F₂ a CH₃CH=CH₂ en una reacción en fase gas en las mismas condiciones que el Ejemplo 26, salvo que la reacción se realiza a mayor temperatura de aproximadamente 0 a -20°C. Se obtiene un rendimiento de aproximadamente 10% de CF₃CHFCH₂F, que se transforma después en HFO-1234yf con selectividad del 100% en la etapa siguiente por reacción con disolución de KOH al 20% en presencia de éter de 18 coronas como el catalizador de transferencia de fase a aproximadamente 55°C usando un autoclave de 300 ml.

Ejemplo 28

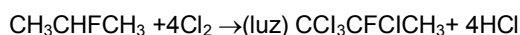
Este ejemplo ilustra adición de flúor a CH₃CH=CH₂ en una reacción en fase gas, que se ilustra por el siguiente esquema de reacción:



En una reacción en fase gas se cargó un reactor de tubo Monel con 1.909 cc de FeCl₃/C (NORIT-RFC 3, catalizador comercial de NORIT NEDERLAND B. V.) al 4-6% en peso. Se montó el reactor en un baño de arena a temperatura constante con 40-50 ml/min de aire fluyendo por el baño de arena. Se fijó el punto de ajuste del baño de arena a 28°C durante la reacción. Se conectó la entrada del reactor a un precalentador que se mantuvo a 106°C suministrando vapor a 207 kPa (30 psig) manométrico por la camisa. Se alimentó un HF líquido de un cilindro al precalentador a través de una bomba de desplazamiento positivo y se mantuvo a un flujo constante de 15,88 mol/h (318 g/h) controlando el flujo con una válvula de control de investigación. Se mantuvo el cilindro de HF a una presión constante de 207-276 kPa (30-40 psig) manométrico aplicando presión de gas N₂ anhidro en la cámara superior del cilindro. Se alimentan 5,4 mol/h (227 g/h) de propileno como un gas de un cilindro por un regulador, válvula de aguja y controlador del flujo directamente a la entrada del reactor en un punto justo después del precalentador. Se montaron cilindros de HF y Propileno en dos escalas diferentes para controlar su peso por diferencia. Se realizaron las reacciones a una presión del reactor constante de 172 kPa manométrico (25 psig) controlando el flujo de gases de salida del reactor mediante otra válvula de control de investigación. La relación molar de HF a Propileno se mantuvo en 2,94 con un tiempo de contacto de 33 s. Los gases de salida que salen del reactor se analizaron mediante una GC y GCMS on-line conectados por disposiciones de válvulas de caja caliente para evitar condensación. La conversión de Propileno fue casi del 100% y la selectividad para 2-Fluoropropano fue 98%. Se realizó la reacción de manera continua durante el periodo de 4 días y el catalizador no perdió actividad. Se recogió el producto haciendo fluir los gases de salida del reactor por una disolución lavadora de KOH ac., al 20-60% en peso y atrapándolos después en nieve carbónica o N₂ líquido mantenido en el interior de un cilindro.

Ejemplos 29 - 42

Este ejemplo ilustra la cloración de 2-fluoropropano (CH₃CHFCH₃) a CCl₃CFCICH₃ (241bb) en una reacción en fase gaseosa, que se ilustra por el siguiente esquema de reacción:



5 Se puso un reactor Pyrex de 500 ml en el interior de un fotoclorador Rayonet a temperatura ambiente (25°C). El reactor usado en este estudio fue un RAYONET Modelo-RPR-100 con temperatura de funcionamiento estándar de 35°C y consumo de energía estándar alrededor de 400 vatios. El interior del fotoclorador estaba provisto de 16 lámparas ultravioleta; el número de lámparas podía variarse fácilmente. Se alimentó 2-Fluoropropano al reactor de un cilindro mantenido a una temperatura de baño de agua constante de 35°C a través de un regulador y controlador de flujo másico. Se alimentó gas cloro de un cilindro a través de un regulador, válvula de aguja y un controlador de flujo másico al reactor. Se usó N₂ como diluyentes, aunque la reacción transcurre bien sin él desde un cilindro, que se alimentó de un cilindro por un regulador y controlador de flujo másico. Se mantuvo un ventilador en el fondo del fotoclorador con un flujo constante de N₂ para ayudar a mantener el reactor a una temperatura constante. Esto fue debido a la rápida disipación de calor de reacción para evitar la reacción descontrolada. Los productos que eran líquidos de ebullición alta permanecieron en el interior de la sección de recogida del reactor, se recogieron y se analizaron después del tiempo de reacción estipulado. Se analizaron los gases de salida fuera del reactor mediante GC on line que contiene principalmente 2-fluoropropano no reaccionado, N₂ y productos monoclorados. Se lavan después los productos líquidos así obtenidos con agua para retirar HCl y Cloro soluble y después se purificó por destilación a vacío. El pf experimental de 241bb es 98-101°C y el de ebullición es 139°C. La pureza fue alrededor de 95-100%. Los resultados se presentan en la Tabla 2 a continuación.

20 Tabla 2 -Fotocloración de 2-Fluoropropano (R281ea) a CCl₃CFCICH₃ (241bb).

Ej.	FP, sccm	Cl ₂ , sccm	N ₂ , sccm	Tiempo de contacto, s	Relación en moles de Cl ₂ a FP	T, h	Lámpara	% Conversión	% Sel., a CCl ₃ CF CICH ₃	% Sel., total
29	20	96	0	206	4,8	2	8	48	18	49
30	20	80	0	239	4	2	8	52	29	62
31	20	80	50	159	4	1	8	54	38	71
32	20	80	100	120	4	1	8	46	19	63
33	20	120	50	126	6	1	8	75	35	69
34	20	150	50	108	7,5	1	8	34	19	81
35	20	20	76	206	1	1	8	27	26	85
36	20	40	56	206	2	1	8	35	20	81
37	20	60	36	206	3	1	8	35	28	82
38	20	80	16	206	4	1	8	42	32	74
39	20	96	0	206	4,8	1	8	50	42	73
40	20	96	0	206	4,8	0,25	8	45	35	70
41	20	96	0	206	4,8	0,5	8	40	37	76
42	20	96	0	206	4,8	0,75	8	54	41	71

25 FP es 2-Fluoropropano; sccm es centímetro cúbico estándar por minuto; volumen total del reactor en contacto con la luz es 450 ml (Pyrex); Conversión es la relación en moles de FP convertido en productos para moles totales de FP alimentado; Selectividad para CCl₃CFCICH₃ es la relación de moles de FP convertido en CCl₃CFCICH₃ para moles totales de FP reaccionado; Selectividad total es la relación de moles de FP convertido en CH₃CFCICH₃, ClCH₂CFCICH₃, Cl₂CHCFCICH₃ y CCl₃CFCICH₃ para moles totales de FP reaccionados. Hay 16 lámparas totales. El reactor es un BAYONET-Modelo-RPR-100, temperatura de funcionamiento estándar 35°C y consumo de energía estándar 400 vatios.

Ejemplos 43 - 72

30 Este ejemplo ilustra la fotocloración de 2-fluoropropano (CH₃CHFCH₃) a CCl₃CFCICH₃ (241bb) en una reacción en fase gaseosa como se describe en los Ejemplos 29-42, salvo que se varían 4 parámetros, incluyendo los caudales de Cl₂ y 2-Fluoropropano, tiempo de irradiación y número de lámparas a temperatura ambiente. Los resultados se indican en la Tabla 3 a continuación:

ES 2 530 854 T3

Tabla 3 - Fotocloración de 2-Fluoropropano a CCl₃CFCICH₃

Ej.	Cl ₂ , Sccm	2- FP, sccm	Tiempo, min	Nº de lámparas	N ₂ , sccm	Tiempo de contacto, s	Relación en moles de Cl ₂ a 2-FP	% Conversión 2-FP	% Sel. a CCl ₃ CF CICH ₃	% Sel. total a compuesto S de mono-, di, tri- y tetra-cloro
43	80	40	20	4	25	165	2	65	57	68
44	80	20	20	4	25	191	4	70	44	74
45	50	30	30	6	25	228	1,7	31	54	67
46	50	30	30	6	25	228	1,7	31	54	67
47	20	20	20	4	25	367	1	54	24	90
48	20	40	20	8	25	281	0,5	34	14	87
49	20	40	40	4	25	281	0,5	33	18	93
50	80	40	40	8	25	281	0,5	54	48	57
51	80	40	20	8	25	165	2	100	55	61
52	20	40	20	4	25	281	0,5	22	1.8	78
53	80	20	40	4	25	191	4	72	50	57
54	80	20	20	8	25	191	4	96	28	43
55	80	40	40	4	25	164	2	55	55	64
56	80	20	40	8	25	191	4	82	29	38
57	20	40	40	8	25	281	0,5	26	14	81
58	20	20	40	4	25	368	1	47	15	85
59	50	30	30	6	25	228	1,7	37	49	62
60	50	30	30	6	25	228	1,7	37	49	62
61	20	20	40	8	25	368	1	58	30	68
62	20	20	20	8	25	368	1	34	32	74
63	50	30	10	6	25	228	1,7	90	48	67
64	110	30	30	6	25	145	3,7	61	52	63
65	50	50	30	6	25	191	1	30	54	67
66	50	10	30	6	25	281	5	100	3	27
67	0	30	30	6	25	531	0	0	0	0
68	50	30	30	6	25	228	1,7	31	54	67
69	50	30	30	6	25	228	1,7	31	54	67
70	50	30	30	10	25	228	1,7	58	44	52
71	50	30	30	2	25	228	1,7	68	56	77
72	50	30	50	6	25	228	1,7	63	54	64

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233xf) que comprende poner en contacto fluoruro de hidrógeno con 2-fluoro-2,3,3,3-tetracloropropano (HCFC-241bb), llevándose a cabo dicha etapa de contacto en la fase gaseosa y en presencia de un catalizador seleccionado de FeCl_3 , oxifluoruro de cromo, Ni, malla de Ni, NiCl_2 , CrF_3 , catalizadores a base de carbono, catalizadores a base de antimonio, catalizadores a base de aluminio, catalizadores a base de paladio, catalizadores a base de platino, catalizadores a base de rodio, catalizadores a base de rutenio y combinaciones de los mismos.
5
2. Un método según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende un catalizador a base de aluminio seleccionado de AlF_3 y Al_2O_3 .
- 10 3. Un método según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende SbCl_5 .
4. El método según la reivindicación 1, en el que dicho HCFC-241bb se forma mediante una etapa de cloración que comprende poner en contacto 2-fluoropropano con un agente de cloración.
5. El método según la reivindicación 4, en el que dicho agente de cloración comprende gas cloro.
- 15 6. El método según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que dicha etapa de cloración se realiza en presencia de luz con una longitud de onda de desde 200 a 400 angstroms.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que dicha etapa de cloración se lleva a cabo a una temperatura de desde 25°C a 120°C durante un tiempo de desde 5 segundos a 5 horas.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que dicho 2-fluoropropano se forma poniendo en contacto propileno con HF.