

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 044**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/04** (2006.01)

**C07C 17/087** (2006.01)

**C07C 17/275** (2006.01)

**C07C 19/08** (2006.01)

**C07C 19/10** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**C07C 19/01** (2006.01)

**C07C 21/04** (2006.01)

**C07C 17/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09729764 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2294040**

54 Título: **Proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

**09.04.2008 GB 0806389**

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

**25.11.2015**

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)  
Eje 106, Zona Industrial  
78395, San Luis Potosi, S.L.P., MX**

72 Inventor/es:

**SMITH, JOHN, WILLIAM;  
MCGUINNESS, CLAIRE y  
SHARRATT, ANDREW, PAUL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 552 044 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

Proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

5 La invención se refiere a un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En particular, la invención se refiere a un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende fluorar 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano y deshidrohalogenar un compuesto formado a partir de la fluoración para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

10 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también se conoce como HFO-1234yf, HFC-1234yf o simplemente 1234yf. En lo sucesivo del presente documento, a menos que se indique otra cosa, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se denominará 1234yf. Los procesos conocidos para preparar 1234yf adolecen por lo general de desventajas tales como bajos rendimientos, y/o la manipulación de reactivos tóxicos y/o caros, y/o el uso de condiciones extremas, y/o la producción de productos secundarios tóxicos. Los métodos para la preparación de 1234yf se han descrito, por ejemplo, en Journal Fluorine Chemistry (82), 1997, 171-174. En este artículo, 1234yf se prepara por reacción de tetrafluoruro de azufre con trifluoroacetilacetona. Sin embargo, este método es solo de interés académico a causa de los riesgos implicados en la manipulación de los reactivos y sus costes. Otro método para la preparación de 1234yf se describe en el documento de Patente US-2931840. En este caso, se informó la hidrólisis de clorofluorocarbonos C1 con o sin tetrafluoroetileno para producir 1234yf. Sin embargo, los rendimientos descritos fueron muy bajos y de nuevo fue necesario manipular productos químicos peligrosos en condiciones extremas. También se podría esperar que tal proceso produzca diversos productos secundarios muy tóxicos. Además de abordar las desventajas de los métodos conocidos, sería deseable proporcionar un nuevo método para la preparación de 1234yf que use solo materias primas fácilmente disponibles.

25 El listado o la discusión de un documento publicado anteriormente en la presente memoria descriptiva no se debería tomar necesariamente como un reconocimiento de que el documento es parte del estado de la técnica o es de conocimiento general común.

30 La presente invención aborda las deficiencias anteriores de las rutas conocidas para preparar 1234yf proporcionando un proceso para su preparación que comprende (a) poner en contacto 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de cinc/cromita a presión superatmosférica para producir un compuesto que tiene la fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ , en la que X es Cl o F; y (b) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf.

35 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano también se conoce como HCFC-243db o simplemente 243db. En lo sucesivo en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano se denominará 243db. Para evitar dudas, un compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  (en la que X = Cl o F) puede ser 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (X = F, también conocido como HFC 245eb o solo 245eb) o 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano (X Cl, también conocido como HFC 244eb o solo 244eb), o una combinación de los mismos.

40 A menos que se indique otra cosa, como se usa en el presente documento, mediante el término "deshidrohalogenación" (o deshidrohalogenar), los presentes inventores se refieren a la retirada de cloruro de hidrógeno (HCl) o fluoruro de hidrógeno (HF) del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ . De este modo, el término "deshidrohalogenación" incluye "deshidrofluoración" y "deshidrocloración" del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ .

45 La etapa (a) del proceso de la invención comprende poner en contacto 243db con HF en presencia de un catalizador de cinc/cromita para producir un compuesto que tiene la fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ , es decir la etapa (a) es una etapa de fluoración. La fluoración se puede llevar a cabo en fase de vapor y/o líquida y a una temperatura de aproximadamente -70 a aproximadamente 400 °C. El proceso se lleva a cabo a presión superatmosférica, preferentemente de 5 a 28 bares.

50 El catalizador de la etapa (a) se puede usar en una cantidad de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 50 % en peso, tal como de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 30 %, por ejemplo de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 20 %, basado en el peso combinado de 243db y HF.

55 La etapa (b) del proceso de la invención se puede llevar a cabo en condiciones de reacción adecuadas cualesquiera eficaces para deshidrohalogenar (es decir deshidroclorar o deshidrofluorar) el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf. Preferentemente, la deshidrohalogenación se lleva a cabo en fase de vapor y/o líquida y se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente -70 a aproximadamente 1000 °C (por ejemplo, de aproximadamente 0 a aproximadamente 400 °C). El proceso se puede llevar a cabo a presión subatmosférica o superatmosférica, preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bares.

60 La deshidrohalogenación se puede inducir térmicamente, puede estar mediada por bases y/o puede estar mediada por catalizador mediante cualquier catalizador adecuado. Algunos catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en metal y carbono tales como los que comprenden carbón activado, metales del grupo principal (por ejemplo, catalizadores basados en alúmina) y de transición, tales como catalizadores basados en cromita (por ejemplo, cinc/cromita) o catalizadores basados en níquel (por ejemplo, malla de níquel).

Un método preferente de efectuar la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf es poner en contacto  $CF_3CHFCH_2X$  con un catalizador metálico, tal como un catalizador basado en cromia (por ejemplo, cinc/cromia). De este modo, las etapas (a) y (b) se pueden llevar a cabo en "una etapa", es decir, simultáneamente. Alternativamente, cuando ambas etapas (a) y (b) se llevan a cabo en presencia de un catalizador metálico, tal como un catalizador basado en cromia (por ejemplo, cinc/cromia), las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación se pueden llevar a cabo en dos etapas discretas, por ejemplo usando dos o más zonas o recipientes de reacción discretos.

La etapa (a) y/o la etapa (b) se pueden llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como una mezcladora estática, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. Preferentemente, este o cualquier otro aparato descrito en el presente documento está hecho de uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo Hastelloy® o Inconel®. El proceso se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua.

Cuando ambas etapas (a) y (b) se llevan a cabo en presencia de un catalizador de cinc/cromia, las condiciones de reacción para cada etapa (a) y (b) pueden ser iguales (por ejemplo, en un proceso en una etapa) o diferentes. Preferentemente, las condiciones de reacción cuando las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en presencia de un catalizador de cinc/cromia se pueden seleccionar para que sean diferentes de modo que se optimicen las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación, respectivamente. Esto se explica con mayor detalle posteriormente.

La etapa de fluoración (a) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 390 °C, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 380 °C o de aproximadamente 200 a aproximadamente 370 °C (por ejemplo, de aproximadamente 240 a aproximadamente 260 °C). Cuando se lleva a cabo en presencia de un catalizador de cinc/cromia, la etapa (b) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 360 °C, tal como de aproximadamente 240 a aproximadamente 340 °C.

En este momento se considera que es ventajoso usar una presión mayor en la etapa (a) (para estimular la fluoración) que en la etapa (b) (para estimular la deshidrohalogenación). De este modo, la etapa (a) se lleva a cabo preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 28 bares, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 bares (por ejemplo, de 15 a 20 bares), mientras que la etapa (b) se lleva a cabo preferentemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 bares o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 bares, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 bares (por ejemplo, de 1 a 5 bares).

La etapa de fluoración (a) de la invención se lleva a cabo poniendo en contacto 243db con HF. La etapa (b) de la invención se puede llevar a cabo en presencia de HF. Por ejemplo, puede estar presente HF residual de la etapa (a) y/o HF de una alimentación distinta. Alternativamente, la etapa (b) se puede llevar a cabo en ausencia de HF, por ejemplo después de la separación del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  del HF antes de la etapa (b) y sin ninguna alimentación conjunta adicional de HF. En ciertas realizaciones puede ser deseable usar cierta cantidad de HF con el fin de prevenir y/o retardar la descomposición excesiva de la alimentación orgánica y/o la coquización del catalizador de la etapa (b).

Cuando ambas etapas (a) y (b) se llevan a cabo en presencia de un catalizador de cinc/cromia y HF, la proporción molar de HF:compuestos orgánicos se puede seleccionar para que sea diferente en cada etapa de modo que se estimule la fluoración en la etapa (a) y la deshidrohalogenación en la etapa (b). Por ejemplo, la proporción molar de HF:compuestos orgánicos (por ejemplo, 243db) en la etapa (a) es preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, tal como de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 40:1 (por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 30:1). Para la etapa (b), la proporción molar de HF:compuestos orgánicos (por ejemplo, el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ ) es preferentemente de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 50:1, tal como de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 40:1, por ejemplo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:1 (por ejemplo, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 20:1 o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 10:1).

Otra forma de aumentar la concentración de HF en la etapa (a) con respecto a la etapa (b) (mediante lo cual se facilitan las reacciones de fluoración/deshidrohalogenación en estas etapas) es por adición de un gas diluyente (por ejemplo nitrógeno) a la etapa (b).

Otro método preferente de efectuar la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf es poniendo en contacto  $CF_3CHFCH_2X$  con una base (deshidrohalogenación mediada por bases).

Este proceso de deshidrohalogenación mediada por bases de la etapa (b) comprende poner en contacto  $CF_3CHFCH_2X$  con una base tal como un hidróxido o amida metálicos (preferentemente un hidróxido o amida metálicos básicos, por ejemplo un hidróxido o amida de metal alcalino o alcalinotérreo).

A menos que se indique otra cosa, como se usa en el presente documento, mediante la expresión "hidróxido de

metal alcalino", los presentes inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados entre hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio, e hidróxido de cesio. De forma análoga, mediante la expresión "amida de metal alcalino", los presentes inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados entre amida de litio, amida sódica, amida potásica, amida de rubidio y amida de cesio.

5 A menos que se indique otra cosa, como se usa en el presente documento, mediante la expresión "hidróxido de metal alcalinotérreo", los presentes inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados entre hidróxido de berilio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. De forma análoga, mediante la expresión "amida de metal alcalinotérreo", los presentes inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados entre amida de berilio, amida de magnesio, amida de calcio, amida de estroncio y amida de bario.

10 Por lo general, el proceso de deshidrohalogenación mediada por bases de la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de -50 a 300 °C. Preferentemente, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 250 °C, por ejemplo de 50 a 200 °C. La deshidrohalogenación mediada por bases se puede llevar a cabo a una presión de 0 a 30 bares.

15 El tiempo de reacción para el proceso de deshidrohalogenación mediada por bases de la etapa (b) puede variar dentro un amplio intervalo. Sin embargo, el tiempo de reacción estará por lo general en la región de 0,01 a 100 horas, tal como de 0,1 a 50 horas, por ejemplo de 1 a 20 horas.

20 Por supuesto, el experto en la materia entenderá que las condiciones preferentes (por ejemplo, temperatura, presión y tiempo de reacción) para llevar a cabo la deshidrohalogenación mediada por bases puede variar dependiendo de diversos factores tales como la naturaleza del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ , la base que se emplea y/o la presencia de un catalizador, etc.

25 El proceso de deshidrohalogenación mediada por bases de la etapa (b) se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Si no se usa ningún disolvente, el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  se puede hacer pasar en o sobre la base fundida o la base caliente, por ejemplo en un reactor tubular. Si se usa un disolvente, en algunas realizaciones un disolvente preferente es agua, aunque se pueden usar muchos otros disolventes. En algunas realizaciones, pueden resultar preferentes disolventes tales como alcoholes (por ejemplo, propan-1-ol), dioles (por ejemplo, etilenglicol) y polioles tales como polietilenglicol (por ejemplo, PEG200 o PEG300). Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación. En otras realizaciones, pueden resultar preferentes disolventes de la clase conocida como disolventes apróticos polares. Algunos ejemplos de tales disolventes apróticos polares incluyen diglimes, sulfolano, dimetilformamida (DMF), dioxano, acetonitrilo, hexametilfosforamida (HMPA), dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP). El punto de ebullición del disolvente es preferentemente de modo que no genere presión excesiva en las condiciones de reacción.

30 Una base preferente es un hidróxido de metal alcalino seleccionado entre el grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico, más preferentemente, hidróxido sódico e hidróxido potásico y lo más preferentemente hidróxido potásico.

35 Otra base preferente es un hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado entre el grupo que consiste en hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, más preferentemente hidróxido de calcio.

40 La base está presente por lo general en una cantidad de un 1 a un 50 % en peso basado en el peso total de los componentes que componen la etapa (b). Preferentemente, la base está presente en una cantidad de un 5 a un 30 % en peso.

45 La proporción molar de la base con respecto al compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  es por lo general de 1:20 a 50:1, preferentemente de 1:5 a 20:1, por ejemplo de 1:2 a 10:1.

50 Como se ha mencionado anteriormente, la deshidrohalogenación mediada por bases puede emplear preferentemente agua como disolvente. De este modo, la reacción de deshidrohalogenación puede usar preferentemente una solución acuosa de al menos una base, tal como un hidróxido de metal alcalino (o alcalinotérreo), sin la necesidad de un cosolvente o diluyente. Sin embargo, se puede usar un cosolvente o diluyente, por ejemplo para modificar la viscosidad del sistema, para actuar como fase preferente para los productos secundarios de reacción, o para aumentar la masa térmica. Algunos cosolventes o diluyentes útiles incluyen los que no son reactivos con o tienen un impacto negativo en el equilibrio o la cinética del proceso e incluyen alcoholes tales como metanol y etanol; dioles tales como etilenglicol; éteres tales como dietil éter, dibutil éter; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y similares; alcanos lineales, ramificados y cíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano; diluyentes fluorados tales como hexafluoroisopropanol, perfluorotetrahidrofurano y perfluorodecalina.

55 La deshidrohalogenación mediada por bases de la etapa (b) se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador. El catalizador es preferentemente un catalizador de transferencia de fase que facilita la transferencia de

compuestos iónicos a una fase orgánica desde, por ejemplo, una fase acuosa. Si se usa agua como disolvente, está presente una fase acuosa o inorgánica como consecuencia del hidróxido de metal alcalino y está presente una fase orgánica como resultado del fluorocarbono. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos compuestos diferentes. Aunque los diversos catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención siempre que facilite la reacción de deshidrohalogenación. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro y se selecciona por lo general entre el grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos y polialquilenglicoles y derivados de los mismos (por ejemplo, derivados fluorados de los mismos).

Se debería usar una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase con el fin de efectuar la reacción deseada, influir selectivamente en los productos deseados o mejorar el rendimiento; tal cantidad se puede determinar mediante experimentación limitada una vez se seleccionan los reactivos, las condiciones de proceso y el catalizador de transferencia de fase. Por lo general, la cantidad de catalizador usada con respecto a la cantidad del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  presente es de un 0,001 a un 20 % en moles, tal como de un 0,01 a un 10 % en moles, por ejemplo de un 0,05 a un 5 % en moles.

Los éteres corona son moléculas cíclicas en las que se conectan grupos éter mediante uniones dimetileno. Los éteres corona forman una estructura molecular que se cree que es capaz de recibir o albergar el ion de metal alcalino del hidróxido y de este modo facilitar la reacción. Algunos éteres corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6 (especialmente en combinación con hidróxido potásico), 15-corona-5 (especialmente en combinación con hidróxido sódico) y 12-corona-4 (especialmente en combinación con hidróxido de litio).

También son útiles los derivados de los éteres corona anteriores, tales como dibencil-18-corona-6, dicitlohexanil-18-corona-6, dibencil-24-corona-8 y dibencil-12-corona-4. Otros compuestos análogos a los éteres corona y útiles para los mismos fines son compuestos que difieren por el reemplazo de uno o más de los átomos de oxígeno por otras clases de átomos donadores, particularmente N o S. También se pueden usar los derivados fluorados de todos los anteriores.

Los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la deshidrohalogenación mediada por bases como catalizadores de transferencia de fase. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman por unión de estructuras de cabezas de puente con cadenas que contienen átomos donadores espaciados apropiadamente. Los átomos donadores de los puentes pueden ser todos O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos donadores mixtos en los que las líneas de puentes contienen combinaciones de tales átomos donadores. Algunos criptandos adecuados incluyen moléculas bicíclicas que resultan de unir cabezas de puente de nitrógeno con cadenas de grupos ( $-OCH_2CH_2-$ ), por ejemplo como en [2.2.2]criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano, disponibles con los nombres comerciales Kryptand 222 y Kryptofix 222).

Las sales de onio que se pueden usar como catalizadores en los procesos mediados por bases de la etapa (b) incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario, que se pueden representar mediante las fórmulas  $R^1R^2R^3R^4P^+Z^-$  y  $R^1R^2R^3R^4N^+Z^-$ , respectivamente. En estas fórmulas, cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  representa por lo general, independientemente, un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o fenilo sustituido con alquilo  $C_{1-10}$ ) y  $Z^-$  es un haluro u otro contraión adecuado (por ejemplo, hidrogenosulfato).

Algunos ejemplos específicos de tales sales de fosfonio y sales de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible en el mercado en las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Es preferente el cloruro de benciltrietilamonio para su uso en condiciones fuertemente básicas.

Otras sales de onio útiles incluyen las que exhiben estabilidades a alta temperatura (por ejemplo hasta aproximadamente 200 °C), por ejemplo sales de 4-dialquilaminopiridinio, cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfina]iminio y cloruro de tetraquis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio. Los dos últimos compuestos también se informa que son estables en presencia de hidróxido sódico concentrado caliente y, por lo tanto, pueden ser particularmente útiles.

Los compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase se pueden representar mediante la fórmula  $R^6O(R^5O)_mR^7$  en la que  $R^5$  es un grupo alquilenos  $C_{1-10}$ , cada uno de  $R^6$  y  $R^7$  es, independientemente H, un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o fenilo sustituido con alquilo  $C_{1-10}$ ) y m es un número entero de al menos 2. Preferentemente tanto  $R^6$  como  $R^7$  son iguales, por ejemplo ambos pueden ser H.

Tales polialquilenglicoles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol, monoalquilglicol éteres tales como monometil, monoetil, monopropil y monobutil éteres de tales glicoles, dialquil éteres tales como

tetraetilenglicol dimetil éter y pentaetilenglicol dimetil éter, fenil éteres, bencil éteres de tales glicoles y polialquilenglicoles tales como polietilenglicol (peso molecular promedio de aproximadamente 300) y polietilenglicol (peso molecular promedio de aproximadamente 400) y los dialquil (por ejemplo, dimetil, dipropil, dibutil) éteres de tales polialquilenglicoles.

5 También pueden ser útiles las combinaciones de catalizadores de transferencia de fase de unos de los grupos descritos anteriormente así como las combinaciones o mezclas de más de un grupo. Los éteres corona y las sales de amonio cuaternario son actualmente los grupos de catalizadores preferentes, por ejemplo 18-corona-6 y sus derivados fluorados y cloruro de benciltrietilamonio.

10 Mediante la expresión "catalizador de cinc/cromia" los presentes inventores pretende indicar cualquier catalizador que comprende cromo o un compuesto de cromo y cinc o un compuesto de cinc. Tales catalizadores se conocen en la técnica, véanse por ejemplo los documentos de Patente EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-0957074 y WO 98/10862.

15 Sin embargo, los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que los catalizadores de cinc/cromia se pueden usar para estimular la fluoración de 243db para producir el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  y, opcionalmente, para estimular la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf. La fluoración/deshidrohalogenación combinada para producir 1234yf partiendo de 243db en presencia de un catalizador de cinc/cromia es particularmente inesperada.

20 Por lo general, el cromo o el compuesto de cromo presente en los catalizadores de cinc/cromia de la invención es un óxido, oxifluoruro o fluoruro de cromo tal como óxido de cromo.

25 La cantidad total del cinc o el compuesto de cinc presente en los catalizadores de cinc/cromia de la invención es por lo general de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 25 %, preferentemente de un 0,1 % a aproximadamente un 25 %, convenientemente de un 0,01 % a un 6 % de cinc, y en algunas realizaciones preferentemente de un 0,5 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente un 1 a un 10 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente un 2 a un 8 % en peso del catalizador, por ejemplo de aproximadamente un 4 a un 6 % en peso del catalizador.

30 En otras realizaciones, el catalizador comprende convenientemente de un 0,01 % a un 1 %, más preferentemente de un 0,05 % a un 0,5 % de cinc.

35 La cantidad preferente depende de diversos factores tales como la naturaleza del cromo o el compuesto de cromo y/o el cinc o el compuesto de cinc y/o la forma en que se prepara el catalizador. Estos factores se describen con mayor detalle en lo sucesivo en el presente documento.

40 Se ha de entender que la cantidad de cinc o de compuesto de cinc citada en el presente documento se refiere a la cantidad de cinc elemental, tanto si está presente como cinc elemental o como un compuesto de cinc.

45 Los catalizadores de cinc/cromia usados en la invención pueden incluir un metal adicional o un compuesto del mismo. Por lo general, el metal adicional es un metal divalente o trivalente, seleccionado preferentemente entre níquel, magnesio, aluminio y las mezclas de los mismos. Por lo general, el metal adicional está presente en una cantidad de un 0,01 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente un 0,01 a un 10 % en peso del catalizador. Otras realizaciones pueden comprender al menos aproximadamente un 0,5 % en peso o al menos aproximadamente un 1 % en peso del metal adicional.

50 Los catalizadores de cinc/cromia usados en la presente invención pueden ser amorfos. Mediante esto los inventores pretenden indicar que el catalizador no demuestra características cristalinas sustanciales cuando se analiza, por ejemplo, mediante difracción de rayos X.

55 Alternativamente, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Mediante esto los inventores pretenden indicar que de un 0,1 a un 50 % en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y uno o más compuestos cristalinos de cinc. Si se usa un catalizador parcialmente cristalino, contiene preferentemente de un 0,2 a un 25 % en peso, más preferentemente de un 0,3 a un 10 % en peso, aún más preferentemente de un 0,4 a un 5 % en peso del catalizador en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc.

60 Durante el uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación el grado de cristalinidad puede cambiar. De este modo, es posible que un catalizador de la invención que tenga un grado de cristalinidad como se ha definido anteriormente antes de su uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación, que tendrá un grado de cristalinidad fuera de estos intervalos durante o después de su uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación.

65 El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención se puede determinar mediante cualquier

- método adecuado conocido en la técnica. Algunos métodos adecuados incluyen técnicas de difracción de rayos X (XRD). Cuando se usa difracción de rayos X, la cantidad de material cristalino tal como la cantidad de óxido de cromo cristalino se puede determinar por referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (por ejemplo, el grafito usado en la producción de microgránulos de catalizador) o, más preferentemente, por comparación de la intensidad de los patrones de XRD de los materiales de muestra con materiales de referencia preparados a partir de patrones adecuados reconocidos internacionalmente, por ejemplo materiales de referencia del NIST (Instituto Nacional de Patrones y Tecnología).
- Los catalizadores de cinc/cromia de la invención tienen por lo general un área superficial de al menos 50 m<sup>2</sup>/g y preferentemente de 70 a 250 m<sup>2</sup>/g y lo más preferentemente de 100 a 200 m<sup>2</sup>/g antes de que se sometan a tratamiento previo con una especie que contiene fluoruro tal como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pretratamiento, que se describe con mayor detalle posteriormente en el presente documento, al menos algunos de los átomos de oxígeno del catalizador se reemplazan con átomos de flúor.
- Los catalizadores de cinc/cromia de la invención tienen por lo general un equilibrio ventajoso de niveles de actividad y selectividad. Preferentemente, también tienen un grado de robustez química que significa que tienen una vida útil de trabajo relativamente larga. Los catalizadores de la invención también tienen preferentemente una resistencia mecánica que permite una manipulación relativamente fácil, por ejemplo se pueden cargar a reactores o descargar de los reactores usando técnicas conocidas.
- Los catalizadores de cinc/cromia de la invención se pueden proporcionar en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, se pueden proporcionar en forma de microgránulos o gránulos de tamaño apropiado para su uso en un lecho fijo o un lecho fluido. Los catalizadores pueden estar soportados o sin soportar. Si el catalizador está soportado, algunos soportes adecuados incluyen AlF<sub>3</sub>, alúmina fluorada o carbón activado.
- Los catalizadores de cinc/cromia de la invención incluyen formas promovidas de tales catalizadores, incluyendo las que contienen una mejora de la acidez y/o basicidad de Lewis y/o Brønsted.
- Los catalizadores amorfos que se pueden usar en la presente invención se pueden obtener mediante cualquier método conocido en la técnica para producir catalizadores amorfos basados en cromia. Algunos métodos adecuados incluyen precipitación conjunta a partir de soluciones de nitratos de cinc y cromo con la adición de hidróxido de amonio. Alternativamente, se puede usar impregnación superficial del cinc o de un compuesto del mismo sobre un catalizador de cromia amorfo.
- Otros métodos para preparar los catalizadores de cinc/cromia amorfos incluyen, por ejemplo, reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo un cromato, dicromato, en particular dicromato de amonio, a cromo (III), mediante cinc metálico, seguido de precipitación conjunta y lavado; o mezcla en forma de sólidos de un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de cinc, por ejemplo acetato de cinc u oxalato de cinc y calentamiento de la mezcla a alta temperatura con el fin de efectuar la reducción del compuesto de cromo (VI) a óxido de cromo (III) y oxidar el compuesto de cinc a óxido de cinc.
- El cinc se puede introducir en y/o sobre el catalizador de cromia amorfo en forma de un compuesto, por ejemplo un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo al menos hasta cierto punto de la técnica de preparación del catalizador empleada. En el caso en que la preparación del catalizador amorfo sea mediante impregnación de cromia, cromia halogenada u oxihaluro de cromo, el compuesto es preferentemente una sal soluble en agua, por ejemplo un haluro, nitrato o carbonato y se emplea en forma de una solución o suspensión acuosa. Alternativamente, se pueden precipitar conjuntamente los hidróxidos de cinc y cromo (por ejemplo mediante el uso de una base tal como hidróxido sódico o hidróxido de amonio) y a continuación convertirse en los óxidos para preparar el catalizador amorfo. La mezcla y molienda de un compuesto de cinc insoluble con el catalizador de cromia básico proporciona un método adicional de preparación del precursor del catalizador amorfo. Un método para preparar un catalizador amorfo basado en oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto de cinc a un haluro de cromo hidratado.
- La cantidad de cinc o de un compuesto de cinc introducida en el precursor del catalizador amorfo depende del método de preparación empleado. Se cree que el catalizador de trabajo tiene una superficie que contiene cationes de cinc localizados en una celdilla que contiene cromo, por ejemplo una celdilla de óxido, oxihaluro o haluro de cromo. De este modo, la cantidad de cinc o de un compuesto de cinc requerida es generalmente inferior para catalizadores preparados por impregnación que para catalizadores preparados por otros métodos tales como precipitación conjunta, que también contienen el cinc o el compuesto de cinc en ubicaciones no superficiales.
- Cualquiera de los métodos mencionados anteriormente, u otros métodos, se pueden emplear para la preparación del catalizador amorfo que se puede usar en el proceso de la presente invención.
- Los catalizadores de cinc/cromia que se describen en el presente documento se estabilizan por lo general mediante tratamiento térmico antes de su uso de modo que sean estables en las condiciones ambientales a las que se exponen en uso. Esta estabilización es a menudo un proceso de dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se

estabiliza mediante tratamiento térmico en un entorno de nitrógeno o nitrógeno/aire. En la técnica, esta etapa se denomina a menudo "calcinación". A continuación, los catalizadores de fluoración se estabilizan por lo general a fluoruro de hidrógeno por tratamiento térmico en fluoruro de hidrógeno. Esta etapa se denomina a menudo "prefluoración".

5 Mediante el control cuidadoso de las condiciones en las que se llevan a cabo estas dos etapas de tratamiento térmico, se puede inducir cristalinidad en el catalizador hasta un grado controlado.

10 Por ejemplo, un catalizador amorfo se puede tratar térmicamente a una temperatura de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 °C, preferentemente de aproximadamente 400 a 600 °C, más preferentemente de 500 a 590 °C, por ejemplo 520, 540, 560 o 580 °C durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas, preferentemente durante aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, por ejemplo aproximadamente 4 horas en una atmósfera adecuada. Las atmósferas adecuadas en las que se puede llevar a cabo este tratamiento térmico incluyen una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tiene un nivel de oxígeno de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % v/v en nitrógeno. Se podrían usar alternativamente otros entornos oxidantes. Por ejemplo, algunos entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, los que contienen una fuente de nitrato, CrO<sub>3</sub> u O<sub>2</sub> (por ejemplo, aire). Esta etapa de tratamiento térmico se puede llevar a cabo además de o en lugar de la etapa de calcinación que se usa por lo general en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos.

20 Las condiciones para la etapa de prefluoración se pueden seleccionar de modo que básicamente no introduzcan cristalinidad en el catalizador. Esto se puede conseguir mediante tratamiento térmico del precursor de catalizador a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 °C, preferentemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 400 °C a presión atmosférica o superatmosférica durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas en presencia de fluoruro de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas tal como nitrógeno.

30 Las condiciones para la etapa de prefluoración se pueden seleccionar de modo que induzcan un cambio en la cristalinidad del catalizador o de modo que no induzcan tal cambio. Los presentes inventores han descubierto que el tratamiento térmico del precursor de catalizador a una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 °C, preferentemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C a presión atmosférica o superatmosférica durante un periodo de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas en presencia de fluoruro de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas tal como aire, puede producir un catalizador, en el que la cristalinidad es como se ha definido anteriormente, por ejemplo de un 0,1 a un 8,0 % en peso del catalizador (por lo general de un 0,1 a menos de un 8,0 % en peso del catalizador) y está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromia y/o uno o más compuestos cristalinos del al menos un metal tradicional.

40 El experto en la materia entenderá que variando las condiciones descritas anteriormente, tal como variando la temperatura y/o el tiempo y/o la atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento térmico, puede variar el grado de cristalinidad del catalizador. Por lo general, por ejemplo, se pueden preparar catalizadores con mayores grados de cristalinidad (por ejemplo, de un 8 a un 50 % en peso del catalizador) aumentando la temperatura y/o aumentando el tiempo de calcinación y/o aumentando la naturaleza oxidante de la atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento previo del catalizador.

45 La variación de la cristalinidad del catalizador en función de la temperatura, tiempo y atmósfera de calcinación se ilustra mediante la siguiente tabla que muestra una serie de experimentos en los que muestras de 8 g de un catalizador de cinc/cromia al 6 % se sometieron a calcinación a través de un intervalo de condiciones y el nivel de cristalinidad inducido se determinó mediante difracción de rayos X.

Tiempo de calcinación (t, h)	Temperatura de calcinación (T, °C)	Atmósfera de nitrógeno: aire (D, v/v)	% de contenido de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crist.
4	400,0	15	1
4	400,0	15	1
2	450,0	20	9
6	350,0	20	0
2	450,0	10	18
2	350,0	10	0
6	450,0	20	20
6	350,0	10	0

6	450,0	10	30
4	400,0	15	1
2	350,0	20	0

El tratamiento de prefluoración tiene por lo general el efecto de disminuir el área superficial del catalizador. Después del tratamiento de prefluoración, los catalizadores de la invención tienen por general un área superficial de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g, tal como de 50 a 150 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo menos de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g.

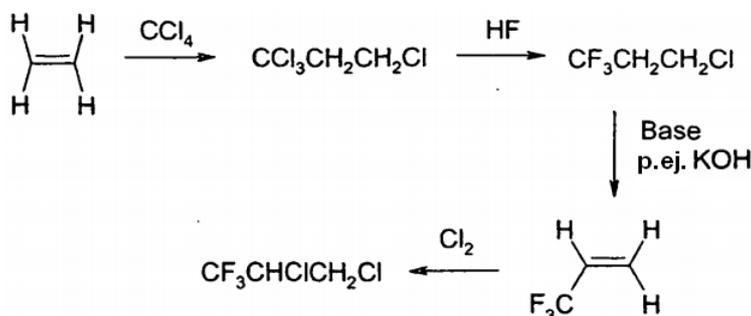
5 En uso, el catalizador de cinc/cromia se puede regenerar o reactivar periódicamente por calentamiento en aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire se puede usar en forma de una mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, que absorbe calor del proceso de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en el proceso de fluoración que emplea el catalizador reactivado.

10 Alternativamente, el catalizador se puede regenerar de forma continua mientras está en uso por introducción de un gas oxidante en el reactor, por ejemplo, oxígeno o cloro.

1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db) está disponible en el mercado (por ejemplo, en Apollo Scientific Ltd, UK). Alternativamente, 243db también se puede preparar a través de una ruta sintética partiendo de las materias primas baratas tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) y etileno (véase el esquema de reacción expuesto posteriormente). Estos dos materiales de partida se pueden telomerizar para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. Vol. 70, p2529, 1948) (también conocido como HCC-250fb, o simplemente 250fb).

20 A continuación, 250fb se puede fluorar para producir 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) y/o 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (por ejemplo, usando HF, opcionalmente en presencia de un catalizador que contiene cromia, preferentemente un catalizador de cinc/cromia como se describe en el presente documento). La deshidrohalogenación de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (por ejemplo, usando NaOH o KOH) produce 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf). Alternativamente, 250fb se puede deshidroclorar a 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración a 1243zf.

25 A continuación, 1243zf se puede halogenar fácilmente, tal como clorar (por ejemplo, con cloro) para producir 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db). Este esquema de reacción se resume a continuación (menos la ruta de 250fb a 1243zf a través de 3,3,3-tricloropropeno).



30 De este modo, en otro aspecto de la invención, se proporciona un proceso para preparar 1234yf, comprendiendo el proceso:

- 35 (i) telomerizar etileno y tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb);  
(ii) convertir 250fb en 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf);  
(iii) ponen en contacto 1243zf con un compuesto de fórmula AB para producir un compuesto de fórmula CF<sub>3</sub>CHACH<sub>2</sub>B, en la que A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no sean ambos H o F;  
40 (iv) ponen en contacto el compuesto de fórmula CF<sub>3</sub>CHACH<sub>2</sub>B con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de cinc/cromia a presión superatmosférica para producir un compuesto que tiene la fórmula CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>X, en la que X es Cl o F; y  
(v) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>X para producir 1234yf.

45 La etapa (i) del proceso anterior comprende por lo general poner en contacto etileno con CCl<sub>4</sub> en la fase líquida y/o de vapor en presencia de un catalizador en condiciones adecuadas para producir 250fb.

Se puede usar cualquier catalizador adecuado en la etapa (i), tal como un catalizador que comprende hierro, cobre y/o peróxido.

Algunos catalizadores que comprenden peróxido incluyen peróxido de benzoílo y peróxido de di-*t*-butilo. Algunos catalizadores que comprenden hierro incluyen hierro en polvo y haluros férrico/ferroso (por ejemplo, cloruros). Algunos catalizadores que comprenden cobre incluyen sales de cobre tales como haluros de cobre (por ejemplo, CuCl<sub>2</sub>), sulfato de cobre y/o cianuro de cobre.

Por lo general, los catalizadores que comprenden cobre y hierro se usan con un cocatalizador o ligando. Algunos cocatalizadores incluyen ortoformiato de trietilo (HC(OEt)<sub>3</sub>), ligandos que contienen nitrógeno/fósforo y/o sales de amonio/fosfonio. Los ligandos preferentes que contienen nitrógeno incluyen aminas (por ejemplo, aminas primarias y secundarias), nitrilos y amidas. Los ligandos preferentes que contienen fósforo incluyen fosfatos, fosfitos (por ejemplo, fosfito de trietilo) y fosfinas. Las sales de amonio y fosfonio preferentes incluyen haluros de amonio y fosfonio (por ejemplo, cloruros).

El catalizador para la etapa (i) se usa por lo general en una cantidad de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 50 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 %), basado en la suma molar de CCl<sub>4</sub> y etileno presente. Se usa generalmente un exceso de tetracloruro de carbono con respecto al etileno. Por ejemplo, la proporción molar de CCl<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> es por lo general de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, tal como de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 20:1, por ejemplo de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 10:1 o de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 5:1.

La temperatura de reacción para la etapa (i) está por lo general dentro del intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 °C, preferentemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 250 °C, tal como de aproximadamente 40 a aproximadamente 200 °C, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C.

La presión de la reacción para la etapa (i) está por lo general dentro del intervalo de 0 a aproximadamente 40 bares, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 bares.

El tiempo de reacción la etapa (i) es generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 100 horas, preferentemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas.

La etapa (i) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como una mezcladora estática, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. La etapa (i) se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. Preferentemente, el 1,1,1,3-tetracloropropano formado en la etapa (i) se purifica y/o se aísla antes de que se flúore en la etapa (ii). La purificación se puede conseguir por separación del 250fb de cualquier otro producto o reactivo mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fase y/o por lavado con agua o base acuosa.

La conversión de 250fb en 1243zf en la etapa (ii) anterior implica por lo general las subetapas de fluoración y deshidrohalogenación.

Por ejemplo, 250fb se puede fluorar para producir un compuesto de fórmula CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (253fb), seguido de deshidrohalogenación de 253fb para producir 1243zf. Esto se denominará en lo sucesivo en el presente documento ruta (ii1).

Alternativamente, 250fb se puede deshidroclorar para producir 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración para producir 1243zf. Esto se denominará en lo sucesivo en el presente documento ruta (ii2).

Se pueden usar cualquiera de las dos o ambas rutas (ii1) y (ii2) para convertir 250fb en 1243zf, dependiendo de la elección de reactivos y/o catalizadores. La ruta tomada y el número de etapas implicadas pueden depender de factores tales como las condiciones de reacción y la naturaleza de catalizador empleado (si hubiera alguno). Tales factores se describen con mayor detalle posteriormente.

En la ruta (ii1), por ejemplo, 250fb se puede fluorar con HF en presencia de un catalizador para producir 253fb. Se puede usar cualquier catalizador adecuado para fluoración con HF, tal como compuestos que comprenden aluminio (por ejemplo, catalizadores basados en aluminio) y/o cromo (por ejemplo, catalizadores basados en cromia, especialmente catalizadores de cinc/cromia como se describen en el presente documento) y/o haluros metálicos tales como cloruros o fluoruros (por ejemplo, TaX<sub>5</sub>, SbX<sub>5</sub>, SnX<sub>4</sub>, TiX<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, NbX<sub>5</sub>, VX<sub>5</sub>, AlX<sub>3</sub>, en los que X = F o Cl) y/o bases que contienen nitrógeno (por ejemplo, aminas y heterociclos que contienen nitrógeno tales como piridina). Algunos ejemplos de compuestos catalizadores que comprenden aluminio incluyen AlF<sub>3</sub>, opcionalmente mezclados con uno o más compuestos de metal de transición.

A continuación, 253fb se puede deshidrohalogenar en 1243zf mediante cualquier método adecuado, por ejemplo mediante deshidrohalogenación mediada por bases (por ejemplo, usando una base que comprende hidróxidos o amidas de metal alcalino o alcalinotérreo), térmica o catalizada por metal (por ejemplo, catalizada por cinc/cromia). La deshidrohalogenación se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de HF. Las condiciones de reacción

adecuadas para la deshidrohalogenación de 253fb se han descrito anteriormente en el presente documento con respecto a la etapa de deshidrohalogenación (b) de un compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  (en la que  $X = Cl$  o  $F$ ).

Las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación de la ruta (ii1) que usan HF se pueden llevar a cabo simultáneamente (es decir en un proceso en un solo paso) o secuencialmente, opcionalmente con separación/aislamiento de 253fb antes de la deshidrohalogenación. Preferentemente, la ruta (ii1) se lleva a cabo en un solo paso usando un catalizador de cinc/cromia.

En la ruta (ii2), las reacciones de deshidrocloración y fluoración se pueden llevar a cabo básicamente en las mismas condiciones de reacción, es decir, en un proceso en un solo paso. De este modo, 250fb se puede poner en contacto con HF en presencia de un catalizador para producir 1243zf, por lo general a través de 253fb. Algunos catalizadores adecuados incluyen los catalizadores descritos anteriormente con respecto a la ruta (ii1), particularmente catalizadores de cinc/cromia.

Aunque HF se describe como un agente de fluoración adecuado para la etapa (ii), se puede usar cualquier agente de fluoración adecuado. Por ejemplo, en una realización alternativa, se puede producir 3,3,3-trifluoropropeno en una sola etapa por tratamiento de 1,1,1,3-tetracloropropano con NaF, KF, o complejos de amina:HF tales como reactivo de Olah.

Por lo general, la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 500 °C. Por ejemplo, cuando se usa KF o reactivo de Olah (piridinio poli(HF)), se pueden usar temperaturas de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 °C. Alternativamente, cuando se usan HF, se pueden emplear temperaturas mayores, tales como de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 °C (por ejemplo, de aproximadamente 120 a aproximadamente 400 °C o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 °C).

La temperatura usada puede variar dependiendo de la naturaleza del catalizador empleado. Por ejemplo, cuando se usa una base que contiene nitrógeno, la temperatura preferente puede variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 °C, mientras que cuando se emplea un catalizador basado en un compuesto de aluminio, la temperatura preferente puede variar de aproximadamente 200 a aproximadamente 350 °C. Cuando se usa un catalizador de cinc/cromia para la etapa (ii), la temperatura varía por lo general de aproximadamente 150 a aproximadamente 400 °C, tal como de aproximadamente 150 a aproximadamente 350 °C, por ejemplo de aproximadamente 150 a aproximadamente 300 °C o de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 °C.

La presión de reacción para la etapa (ii) está por lo general dentro del intervalo de 0 a aproximadamente 30 bares, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares.

Generalmente, se usa un exceso de agente de fluoración en la etapa (ii), tanto si el 3,3,3-trifluoropropeno se produce a través de la ruta (ii1) o la ruta (ii2). Por ejemplo, cuando se usa HF como agente de fluoración, se puede usar una proporción molar de HF:compuestos orgánicos de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, tal como de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 30:1.

El tiempo de reacción para la etapa (ii) es generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 100 horas, preferentemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas. En un proceso continuo, el tiempo de contacto habitual del catalizador con los reactivos es de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 segundos, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 segundos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 segundos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, 100 o 200 segundos.

La etapa (ii) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como una mezcladora estática, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. La etapa (ii) se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. Preferentemente, el 1243zf formado en la etapa (ii) se purifica y/o se aísla antes de que reaccione en la etapa (iii). La purificación se puede conseguir mediante separación de 1243zf de cualquier otro producto o reactivo mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fase y/o por lavado con agua o base acuosa.

La etapa (ii) se describe con mayor detalle hacia el final de la presente memoria descriptiva en una realización añadida indicada proceso de preparación de 1243zf.

La etapa (iii) es la halogenación de 1243zf y comprende poner en contacto 1243zf con un compuesto de fórmula AB para producir un compuesto de fórmula  $CF_3CHACH_2B$ , en la que A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no sean ambos H o F. Se puede usar cualquier agente de halogenación adecuado AB en la etapa (iii) para convertir 1243zf en el compuesto de fórmula  $CF_3CHACH_2B$ . Los ejemplos incluyen  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , ClF, ClBr, e ICl, cada uno opcionalmente en presencia de HF. Preferentemente, al menos uno de A o B es Cl y, por lo tanto, 1243zf se puede clorar poniéndolo en contacto con  $Cl_2$ , ClF, ClBr y/o ICl. El cloro ( $Cl_2$ ) es un agente de cloración preferente. Preferentemente, la etapa (iii) se lleva a cabo poniendo en contacto 1243zf con cloro ( $Cl_2$ ) para producir 243db.

La etapa (iii) se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un catalizador. Se puede usar cualquier catalizador adecuado, incluyendo catalizadores que comprenden un metal de transición (por ejemplo, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sn, Ta, Sb, Au, Ag, Mo, Ru, Rh, Pd, Pt o compuestos de los mismos o mezclas de los anteriores) o un elemento del grupo principal tal como carbono, silicio o aluminio o compuestos de los mismos o mezclas de los anteriores. Un grupo preferente de catalizadores de cloración son los que comprenden carbón activado, alúmina y/o un óxido de un metal de transición.

Para evitar cualquier duda, mediante un catalizador que comprende carbón activado, alúmina y/o un óxido de un metal de transición, los inventores incluyen catalizadores que son básicamente solo carbón activado, alúmina y/o un óxido de un metal de transición y catalizadores que son carbón activado, alúmina y un óxido de un metal de transición modificados, por ejemplo, mediante la adición de uno o más metales (por ejemplo, metales de transición) y/o compuestos de los mismos.

Por "carbón activado", los inventores incluyen cualquier carbón con un área superficial relativamente elevada tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 m<sup>2</sup> o de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 m<sup>2</sup> (por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup> o de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>). El carbón activado puede derivar de cualquier material carbonáceo, tal como carbón de hulla (por ejemplo, carbón vegetal), cáscaras (por ejemplo, coco) y madera. Se puede usar cualquier forma de carbón activado, tal como en polvo, granulado y microgranulado activado. Se puede usar carbón activado que se haya modificado (por ejemplo, impregnado) mediante la adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

Se puede usar alúmina que se haya modificado mediante la adición de Cr, Mn, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

Se puede usar un óxido de un metal de transición que se haya modificado mediante la adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

Un óxido preferente de un metal de transición es un óxido de Cr, Ti, V, Zr, o Fe. Por ejemplo, se puede usar cromia (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sola, o cromia que se haya modificado mediante la adición de Zn, Mn, Zr, Ni, Al y/o Mg y/o un compuesto de uno o más de estos metales. Algunos catalizadores basados en cromia adecuados incluyen los que se describen en los documentos de Patente EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-957074, WO 98/10862 y WO 2006/106353. Un catalizador basado en cromia preferente es un catalizador de cinc/cromia.

El carbón activado es actualmente un catalizador preferente para la etapa (iii) debido a que, por ejemplo, es barato, eficaz y robusto. El carbón activado está disponible en el mercado, por ejemplo en Sutcliffe-Speakman.

La etapa (iii) se puede llevar a cabo en la fase de vapor o líquida, preferentemente en la fase de vapor. La etapa (iii) se puede llevar a cabo en la fase líquida usando el producto 243db como disolvente. El calor de reacción en tal proceso se puede retirar mediante retirada por ebullición del producto/disolvente 243db.

Por lo general, la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente -100 a aproximadamente 400 °C, tal como de aproximadamente -80 a aproximadamente 300 °C o de -50 a aproximadamente 250 °C, por ejemplo de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 °C o de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C. El proceso se puede llevar a cabo a una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bares, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 bares o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bares.

La etapa (iii) se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como una mezcladora estática, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación vapor-líquido agitado. La etapa (iii) se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua.

El tiempo de reacción para la etapa (iii) es generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 100 horas, preferentemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 horas.

Por lo general, la proporción molar de 1243zf:compuesto de fórmula AB (por ejemplo, Cl<sub>2</sub>) en la etapa (iii) es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:5, tal como de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:2, por ejemplo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1,5:1 (por ejemplo, de aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 1:1).

El compuesto de fórmula CF<sub>3</sub>CHACH<sub>2</sub>B (por ejemplo, 243db) formado en la etapa (iii) se puede purificar y/o aislar antes de usarse en la etapa (iv). Por ejemplo, el compuesto de fórmula CF<sub>3</sub>CHACH<sub>2</sub>B se puede separar (por ejemplo, por destilación, condensación y separación de fase y/o lavado con agua o base acuosa) a partir del compuesto de fórmula AB y 1243zf en la etapa (iii) y transferir a un recipiente o zona de reacción diferente para

llevar a cabo la fluoración de la etapa (iv).

De este modo, las condiciones de reacción (por ejemplo, temperatura y presión) usadas en las etapas (iii) y (iv) se pueden optimizar para facilitar las reacciones de halogenación y fluoración, respectivamente. Por ejemplo, actualmente se piensa que es óptimo usar condiciones de temperatura y presión mayores en la etapa de fluoración (iv) en comparación con la etapa de halogenación (iii).

En otra realización, la etapa (iii) se puede combinar con la etapa (iv), es decir estas etapas se pueden llevar a cabo simultáneamente en un proceso en un solo paso. Este proceso combinado (denominado en lo sucesivo en el presente documento proceso (x)) comprende poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con un compuesto de fórmula AB seleccionado entre  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClBr}$  y  $\text{ICl}$  y  $\text{HF}$  en presencia de un catalizador de cinc/cromia para producir un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ , en la que X es Cl o F. De este modo, en el proceso (x), el catalizador de cinc/cromia actúa como catalizador tanto de cloración como de fluoración. El cloro ( $\text{Cl}_2$ ) es un compuesto preferente de fórmula AB en el proceso (x).

En el proceso (x), las condiciones usadas (por ejemplo, temperatura, presión y proporción molar de 1243:cloro) están dentro de los intervalos más amplios expuestos anteriormente con respecto a la halogenación de 1243zf en el compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$  (por ejemplo 243db) (es decir la etapa (iii) sola). Sin embargo, la cloración/hidrofluoración simultánea en el proceso (x) puede requerir una temperatura mayor en comparación con la halogenación correspondiente (por ejemplo, cloración) sola definida en la etapa (iii). Por ejemplo, las condiciones preferentes de temperatura para el proceso (x) varían por lo general de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 °C, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 350 °C.

Por lo general, se usará  $\text{HF}$  en un exceso molar en comparación con la cantidad de 1243zf y/o cloro en el proceso (x). Por ejemplo, la proporción molar de  $\text{HF}$ :1243zf puede estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, tal como de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 150:1, por ejemplo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1.

Como se ha descrito anteriormente en el presente documento, las etapas (a) y (b) se pueden llevar a cabo en un proceso en un solo paso. Las etapas (a) y (b) corresponden a las etapas (iv) y (v). De este modo, las etapas (iii), (iv) y (v) también se pueden llevar a cabo simultáneamente y en un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso para preparar 1234yf que comprende poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con cloro un compuesto de fórmula AB y  $\text{HF}$  en presencia de un catalizador de cinc/cromia para producir 1234yf, en la que A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no sean ambos H o F. Este se denominará en lo sucesivo en el presente documento proceso (y).

Se puede usar cualquier agente de halogenación adecuado de fórmula AB en el proceso (y). Algunos ejemplos incluyen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClBr}$ , e  $\text{ICl}$ . Preferentemente, al menos uno de A o B es Cl y, por lo tanto, 1243zf se clora por contacto con  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClBr}$  y/o  $\text{ICl}$ . El cloro ( $\text{Cl}_2$ ) es un agente de cloración preferente.

En este proceso, el catalizador de cinc/cromia actúa como un agente de cloración, fluoración y deshidrohalogenación.

El proceso (y) se puede llevar a cabo en la fase líquida o de vapor y a una temperatura de aproximadamente -100 a aproximadamente 400 °C, tal como de aproximadamente 0 a aproximadamente 390 °C o de aproximadamente 100 a aproximadamente 350 °C, por ejemplo de aproximadamente 150 a aproximadamente 300 °C. Se puede usar una presión de 0 a aproximadamente 30 bares en el proceso (y), tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 bares o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 bares, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares.

Por lo general, la proporción molar de 1243zf:compuesto de fórmula AB (por ejemplo,  $\text{Cl}_2$ ) en el proceso (y) es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:5, tal como de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:2, por ejemplo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1,5:1 (por ejemplo, de aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 1:1). La proporción molar de  $\text{HF}$ :compuestos orgánicos está por lo general en el intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 100:1, tal como de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 50:1 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1, por ejemplo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.

Por lo general, se purifica el 1234yf formado en el proceso (y). Esto se puede conseguir mediante métodos convencionales, tales como por destilación, condensación, separación de fase y/o lavado (por ejemplo, con agua o base acuosa).

En una realización más, la invención objeto proporciona un proceso para preparar 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), comprendiendo el proceso poner en contacto un compuesto de fórmula  $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$  o  $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , con fluoruro de hidrógeno ( $\text{HF}$ ) en presencia de un catalizador de cinc/cromia, en la que cada X es independientemente F, Cl, Br o I, con la condición de que en el compuesto de fórmula  $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , al menos un X no es F. A menos que se indique

otra cosa, este se denominará en lo sucesivo en el presente documento proceso de preparación de 1243zf (de la invención).

En una realización preferente, este proceso se refiere a la reacción de un compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  para producir 1243zf.

5 El compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  representa cualquier halopropano en el que  $X = F, Cl, Br$  o  $I$ . En un aspecto preferente,  $X = F$  o  $Cl$ . Algunos ejemplos de compuestos de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  incluyen 1,1,1,3-tetracloropropano ( $CCl_3CH_2CH_2Cl$ , 250fb), 1,1,3-tricloro-1-fluoropropano ( $CCl_2FCH_2CH_2Cl$ ), 1,3-dicloro-1,1-difluoropropano ( $CClF_2CH_2CH_2Cl$ ), 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano ( $CF_3CH_2CH_2Cl$ , 253fb) y 1,1,1,3-tetrafluoropropano ( $CF_3CH_2CH_2F$ , 254fb).

10 En un aspecto, el compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  se selecciona entre 250fb, 253fb y 254fb. En una realización preferente, el compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  es 253fb. En una realización preferente adicional, el compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  es 254fb. En una realización particularmente preferente, el compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  es 250fb.

15 El compuesto de fórmula  $CX_3CH=CH_2$  representa cualquier halopropeno en el que  $X = F, Cl, Br$  o  $I$ , con la condición de que al menos un  $X$  no es  $F$ . Preferentemente,  $X$  es  $F$  o  $Cl$  (con la condición de que al menos un  $X$  no sea  $F$ ). Algunos ejemplos de compuestos de fórmula  $CX_3CH=CH_2$  incluyen 3,3,3-tricloropropeno ( $CCl_3CH=CH_2$ ), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno ( $CCl_2FCH=CH_2$ ) y 3-cloro-3,3-difluoropropeno ( $CClF_2CH=CH_2$ ). En un aspecto preferente, el compuesto de fórmula  $CX_3CH=CH_2$  representa 3,3,3-tricloropropeno.

20 Los inventores han descubierto inesperadamente que los catalizadores de cinc/cromia son particularmente eficaces para las reacciones de fluoración y/o deshidrohalogenación requeridas por el proceso de preparación de 1243zf. En particular, se cree que los catalizadores de cinc/cromia son más activos que otros catalizadores, tales como catalizadores basados en cromia. Esto permite que el proceso de preparación de 1243zf se lleve a cabo usando condiciones menos exigentes (por ejemplo, menor temperatura y/o presión) que las que de otro modo serían necesarias.

25 El catalizador de cinc/cromia se puede usar en el proceso de preparación de 1243zf en una cantidad de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 50 % en peso, tal como de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 30 %, por ejemplo de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 20 %, basado en el peso combinado de compuestos orgánicos (por ejemplo, compuesto de fórmula  $CX_3CH_2CH_2X$  o  $CX_3CH=CH_2$ ) y  $HF$ .

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

35 El proceso de preparación de 1243zf se puede llevar a cabo de forma discontinua o (semi)continua. Preferentemente, el proceso de la invención se lleva a cabo de forma continua. Por lo general, el proceso de preparación de 1243zf se lleva a cabo en la fase de vapor.

40 El proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica, sub o superatmosférica, por lo general de 0 a aproximadamente 30 bares, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares.

45 Por lo general, el proceso de preparación de 1243zf de la invención se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C (por ejemplo, de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 500 °C o de aproximadamente 100 a aproximadamente 450 °C). Preferentemente, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C, tal como de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C, por ejemplo de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C. También se pueden usar temperaturas inferiores en el proceso de la invención, por ejemplo en la conversión de 250fb en 1243zf, tal como de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 350 °C, por ejemplo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C.

50 El proceso de preparación de 1243zf emplea por lo general una proporción molar de  $HF$ :compuestos orgánicos de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, tal como de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 50:1, por ejemplo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 5:1 o 6:1 a aproximadamente 20:1 o 30:1.

55 El tiempo de reacción para el proceso de preparación de 1243zf es generalmente de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 100 horas, preferentemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 o 20 horas. En un proceso continuo, el tiempo de contacto habitual del catalizador con los reactivos es de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 segundos, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 segundos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 300 segundos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, 100 o 200 segundos.

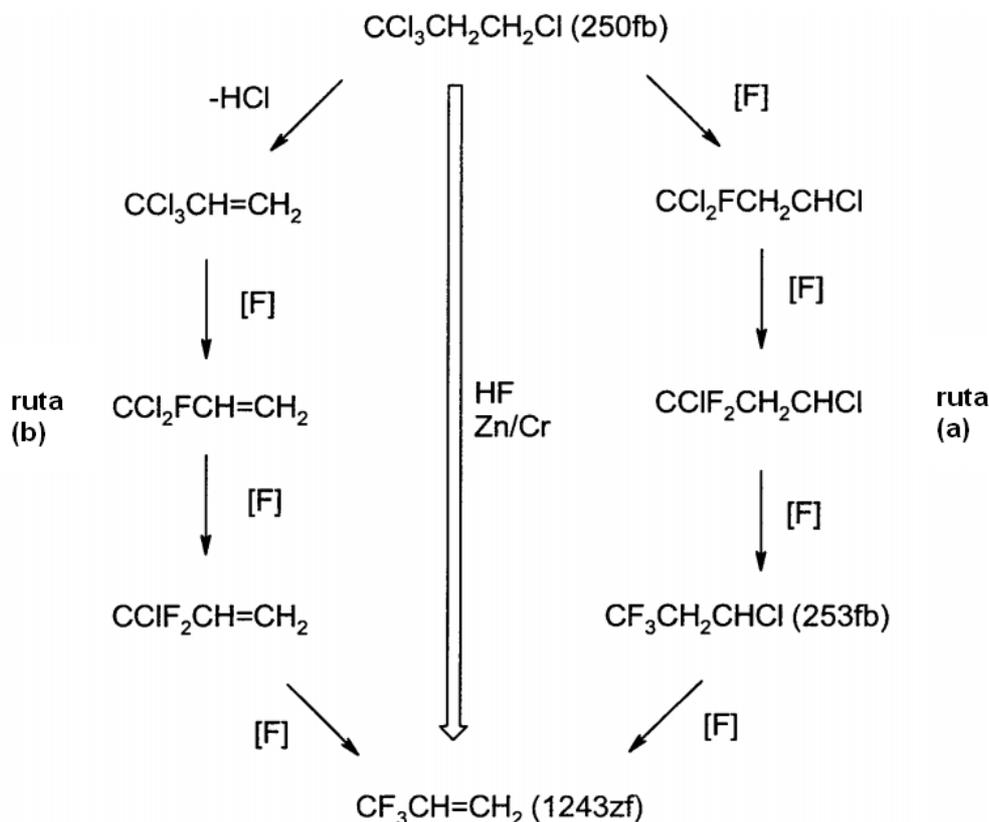
El proceso de preparación de 1243zf es particularmente eficaz para preparar 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) poniendo en contacto 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de cinc/cromia.

5 250fb se puede adquirir en proveedores habituales de hidrocarburos halogenados, tales como Apollo Scientific, Stockport, UK. Alternativamente, 250fb se puede preparar mediante la telomerización de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) y etileno (véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. Vol. 70, p2529, 1948).

10 La conversión de 250fb en 1243zf implica por lo general las subetapas de fluoración y deshidrohalogenación.

Por ejemplo, 250fb se puede fluorar para producir un compuesto de fórmula CX<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (en la que X = Cl o F), como se ilustra el siguiente esquema. Se puede producir 1243zf mediante una etapa final de deshidrocloración del compuesto de fórmula CX<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl en la que X = F. Esta se ilustra a continuación como la ruta (a).

15



20 Alternativamente, 250fb se puede deshidroclorar para producir 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración por etapas para producir 1243zf. Esta se ha ilustrado anteriormente como la ruta (b). Las rutas (a) y (b) corresponden a las rutas (ii1) y (ii2), respectivamente, como se describe en el presente documento con respecto a la etapa (ii) del proceso de la invención.

25 Cualquiera de las dos o ambas rutas (a) y (b) pueden ser operables para convertir 250fb en 1243zf. Por ejemplo, se puede deshidroclorar  $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CHCl}$  en la ruta (a) para producir  $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$  en la ruta (b). Se anticipa que algunas de estas reacciones se pueden producir espontáneamente si se mezclan HF y 250fb a temperaturas elevadas, pero la reacción no se completará en ausencia de un catalizador de cinc/cromia en una escala de tiempo razonable.

30 Sorprendentemente, los inventores han descubierto que los catalizadores de cinc/cromia son eficaces para facilitar la conversión en un solo paso de 250fb y HF en 1243zf. En particular, se cree que la actividad del catalizador permite condiciones menos exigentes (por ejemplo, menores temperaturas) en comparación con procesos (en fase de vapor) conocidos para producir 1243zf, mientras que se mantiene una excelente conversión de 250fb y selectividad en 1243zf.

A continuación, la invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

**Ejemplo 1: deshidrohalogenación de etapa individual de CF<sub>3</sub>CFHCH<sub>2</sub>F (245eb) en 1234yf**

- 5 Un tubo reactor Inconel de 1,25 cm (0,5") x 30 cm se cargó con 4 g de catalizador de cinc/cromia al 5,2 %. El catalizador se secó con flujo de nitrógeno (50 ml/min) durante 2 horas a 250 °C. Después del tiempo de secado, se introdujo HF (5-8 ml/min) en la corriente de nitrógeno para comenzar la fluoración del catalizador. La temperatura se aumentó gradualmente hasta 380 °C a 40 °C/min y se mantuvo allí durante 16 horas. Después de 2-3 horas se detectó la saturación de HF en el gas de salida del reactor y se desconectó el flujo de nitrógeno. Después de este
- 10 tratamiento la temperatura del reactor se redujo a las temperaturas que se muestran en la Tabla 1 y se hizo pasar sobre el mismo una mezcla que comprendía nitrógeno y 245eb. Se tomaron muestras del gas de salida del reactor y se analizaron mediante GC y GC-MS. La GC se calibró usando patrones conocidos para determinar los factores de respuesta y se usó un factor de respuesta promedio para las cuantificaciones desconocidas.

15 **Tabla 1**

Flujo de nitrógeno 8 ml/min, flujo de 245eb 2 ml/min									
Temperatura °C	200	225	250	275	300	325	350	375	400
Producto									
1234yf	0,4	0,9	2,4	17,7	40,7	51,8	88,8	96,4	100,0
1243zf	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
245eb	99,2	97,2	93,2	71,2	59,2	48,2	2,9	0,0	0,0
245cb	0,2	1,7	4,3	11,1	0,0	0,0	8,2	3,6	0,0
245cb = CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>									

Los resultados de la Tabla 1 muestran que cinc/cromia es un catalizador sorprendentemente eficaz para la deshidrofluoración de 245eb en 1234yf.

20 **Ejemplo 2: preparación de 1234yf/245eb a partir de 243db**

- Dos reactores Inconel (30 cm x 0,5") se cargaron con 6 g cada uno de un catalizador de Zn/cromia al 5,2 %. Estos tubos se colocaron a continuación en serie y el catalizador se secó con flujo de nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C y 3 barg de presión durante una noche. El catalizador se activó a continuación por tratamiento con una mezcla de
- 25 4 ml/min de HF y 80 ml/min de nitrógeno a 300 °C y 3 barg depresión durante un periodo de 72 horas. Mientras estaba a 300 °C el flujo de nitrógeno se redujo a cero. Cuando se detectó la saturación de HF (4 horas), la temperatura se aumentó gradualmente hasta 380 °C a 25 °C/hora y se mantuvo allí durante un periodo adicional de 7 horas.

- 30 Después de la activación la presión se aumentó a 15 barg y la temperatura del primer reactor se fijó en 340 °C y la del segundo se fijó en 100 °C y se hizo pasar a través de ellos una mezcla de alimentación que consistía en 243db (10 ml/min) y HF (100 ml/min). Se tomaron muestras de los gases que salían del tren de reactores y se analizaron mediante GC-MS, los resultados se presentan a continuación:

- 35 Conversión de 243db de un 90 %  
 Productos: 1233xf (70 %), 244 isómeros incluyendo CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub> (10 %), 1234yf (1,4 %), 245eb (1,0 %)

**Ejemplo 3: hidrofluoración de 250fb (CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl) a presión elevada**

- 40 Se cargó el reactor, hecho de un tubo Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, con 6 g de un catalizador de Zn/Cromia al 5,2 % que era de carácter básicamente amorfo, que se trató como sigue a continuación:

- El catalizador se secó en primer lugar por calentamiento en atmósfera de nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C y 3 barg durante 48 horas. Después, se comenzó la prefluoración del catalizador por introducción de HF (4 ml/min) en la corriente de nitrógeno y aumento de la temperatura a 300 °C durante 16 horas. Durante las últimas 5 horas el flujo de nitrógeno se redujo de manera constante a cero. La temperatura se aumentó a continuación gradualmente hasta 380 °C a 25 °C/h y se mantuvo a 380 °C durante 7 horas y a continuación se enfrió a 250 °C a 25 °C/h.
- 45

- 50 A continuación se hizo pasar una mezcla de alimentación que comprendía 250fb (3 ml/min) y HF (45 ml/min) sobre el catalizador a 15 barg y 200 °C. Se tomaron muestras periódicamente de los gases que salían del reactor y se analizaron mediante GC después de pasar a través de un lavado alcalino para retirar los gases ácidos. Los únicos productos detectados en los gases de salida del reactor después de la retirada de los gases ácidos fueron el

producto deseado 1243zf (91 % en moles,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ) y 1,1-difluoro-1,3-dicloropropano (9 % en moles,  $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

Se cree que el 1,1-difluoro-1,3-dicloropropano se podría convertir en 1243zf alterando las condiciones de reacción (por ejemplo, aumentando la temperatura y/o el tiempo de contacto). De este modo, 250fb se podría convertir completamente con un 100 % de selectividad en 1243zf en un paso individual.

#### Ejemplo 4: hidrofluoración de 250fb ( $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) a presión atmosférica

Se cargó el reactor, hecho de un tubo Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, con 2,0 g de un catalizador de Zn sobre cromia al 5,2 % en peso que era de carácter básicamente amorfo. El catalizador se secó a continuación en atmósfera de nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C durante 3 horas. A continuación se introdujo HF (20 ml/min) en el flujo de nitrógeno y comenzó la prefluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en los gases de salida del reactor la temperatura del reactor se aumentó gradualmente desde 250 °C a 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo allí durante 7 horas antes de enfriarse de nuevo a 200 °C a 25 °C/h.

Se alimentó al reactor una mezcla de alimentación que comprendía 250fb (1 ml/min), HF (25 ml/min) y nitrógeno (30 ml/min) a 200 °C durante un total de 15 horas. Los gases que salían del reactor se lavaron con una solución alcalina para retirar los gases ácidos y se analizaron mediante GC-MS y GC. La única especie identificada en los gases de salida del reactor lavados en el experimento completo fue 1243zf.

Los Ejemplos 3 y 4 demuestran que la reacción de 250fb con HF usando un catalizador de cinc/cromia produce selectivamente 1243zf en condiciones muy suaves.

#### Ejemplo 5: conversión en fase de vapor de 254fb ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ) en 1243zf ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ )

Se cargó el reactor, hecho de un tubo Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, con 2,0 g de un catalizador de Zn sobre cromia al 5,2 % en peso que era de carácter básicamente amorfo. El catalizador se secó a continuación en atmósfera de nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C durante 3 horas. A continuación se introdujo HF (20 ml/min) en el flujo de nitrógeno y comenzó la prefluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en los gases de salida del reactor la temperatura del reactor se aumentó gradualmente desde 250 °C a 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo allí durante 7 horas antes de enfriarse de nuevo a 200 °C a 25 °C/h.

A continuación se alimentaron mezclas de HF y 254fb a través del catalizador a diversas temperaturas y proporciones para demostrar la conversión de 254fb en 1243zf. Se usaron los flujos de gas vehículo nitrógeno para ayudar a suministrar la alimentación es al reactor. Los gases que salían del reactor se analizaron mediante GC-MS y GC. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla:

Temperatura (°C)	200	225	250	200	225	250	275	300	300	225	250
Alimentación de 254fb (ml/min)	13,5	12,1	16,7	20,4	22,9	10,6	12,8	10,0	1,0	4,9	4,9
Alimentación de HF (ml/min)	27,9	27,9	27,6	34,3	35,3	35,4	35,2	35,6	35,3	0	0
Proporción HF:254fb	2,1	2,3	1,7	1,7	1,5	3,3	2,8	3,6	35,4	N/A	N/A
Flujo total de N <sub>2</sub> (ml/min)	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	5	5
254fb ROG* (% en moles)	93,3	50,1	14,8	93,3	71,9	17,4	1,5	0,1	0,7	1,3	0,1
1243zf ROG* (% en moles)	6,7	49,9	85,2	6,7	28,1	82,6	98,5	99,9	99,3	98,7	99,9
*ROG = composición del gas de salida del reactor											

Como se puede observar, la conversión de 254fb en 1243xf es limpia y fácil sobre un catalizador de cinc/cromia en condiciones moderadas.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) que comprende:
  - 5 (a) poner en contacto 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db) con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de cinc/cromia a presión superatmosférica para producir un compuesto que tiene la fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ , en la que X es Cl o F; y
  - (b) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se lleva a cabo en la fase de vapor y/o líquida a una temperatura de -70 a 400 °C y a una presión de 5 a 28 bares y/o en el que la etapa (b) se lleva a cabo en la fase de vapor y/o líquida a una temperatura de -70 a 1000 °C y a una presión de 0 a 30 bares.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende carbono, un metal del grupo principal o un metal de transición.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador basado en cromia y a una temperatura de -70 a 400 °C.
- 20 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una presión de 0,1 a 20 bares.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en ausencia de una alimentación de HF añadida.
- 25 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un gas diluyente.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la proporción molar de HF:compuestos orgánicos en la etapa (a) es de 1:1 a 100:1 y/o en el que la proporción molar de HF:compuestos orgánicos en la etapa (b) es de 0,01:1 a 50:1.
- 30 9. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de una base seleccionada entre un hidróxido metálico, una amida metálica y mezclas de los mismos y en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de -50 a 300 °C.
- 35 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la base es un hidróxido de metal alcalino.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la base es un hidróxido de metal alcalinotérreo.
- 40 12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre agua, alcoholes, dioles, polioles, disolventes apróticos polares y mezclas de los mismos.
- 45 13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador.
14. Un proceso para preparar 1234yf, comprendiendo el proceso:
  - 50 (i) telomerizar etileno y tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ) para producir 1,1,1,3-tetracloropropano;
  - (ii) convertir 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) en 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf);
  - (iii) poner en contacto 1243zf con un compuesto de fórmula AB para producir un compuesto de fórmula  $CF_3CHACH_2B$ , en la que A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no sean ambos H o F;
  - 55 (iv) poner en contacto el compuesto de fórmula  $CF_3CHACH_2B$  con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de cinc/cromia a presión superatmosférica para producir un compuesto que tiene la fórmula  $CF_3CHFCH_2X$ , en la que X es Cl o F; y
  - (v) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula  $CF_3CHFCH_2X$  para producir 1234yf.
- 60 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la etapa (i) comprende poner en contacto etileno con  $CCl_4$  en la fase líquida y/o de vapor en presencia de un catalizador en una cantidad de un 0,01 a un 50 % en moles, en el que el catalizador comprende hierro, cobre y/o peróxido.
- 65 16. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, en el que en la etapa (i) la proporción molar de  $CCl_4$ :etileno es de 1:1 a 50:1 y en el que la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 300 °C y a una presión de 0 a 40 bares.

17. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la etapa (ii) comprende la fluoración de 1,1,1,3-tetracloropropano para producir un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (253fb), seguido de deshidrohalogenación de 253fb para producir 3,3,3-trifluoropropeno.
- 5 18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la fluoración comprende poner en contacto 1,1,1,3-tetracloropropano con HF en presencia de un catalizador para producir 253fb, en el que el catalizador se selecciona entre compuestos que comprenden aluminio, compuestos que comprenden cromo, haluros metálicos, bases que contienen nitrógeno y combinaciones de los mismos.
- 10 19. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 17 o 18, en el que las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación se llevan a cabo simultáneamente, comprendiendo poner en contacto 1,1,1,3-tetracloropropano con HF en presencia un catalizador para producir 1243zf.
- 15 20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 500 °C y a una presión de 0 a 30 bares.
21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que en la etapa (ii) la proporción molar de HF:compuestos orgánicos es de 1:1 a 100:1.
- 20 22. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, en el que la etapa (iii) comprende poner en contacto 1243zf con  $\text{Cl}_2$  para producir 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db).
23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, en el que el catalizador comprende carbón activado, alúmina y/o un óxido de un metal de transición.
- 25 24. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, en el que la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura de -100 a 400 °C y a una presión de 0 a 30 bares.
- 30 25. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, en el que la proporción molar de 1243zf:compuesto de fórmula AB es de 10:1 a 1:5.
26. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en el que las etapas (iii) y (iv) se llevan a cabo simultáneamente en un proceso que comprende poner en contacto 1243zf y  $\text{Cl}_2$  y HF en presencia de un catalizador de cinc/cromia para producir un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ , en la que X es Cl o F.
- 35 27. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 26, en el que en la etapa (iv) el compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHACH}_2\text{B}$  es 243db y en el que las condiciones para las etapas (iv) y (v) son, tal y como se definen en las reivindicaciones 1 a 13 para las etapas (a) y (b), respectivamente.
- 40 28. Un proceso para preparar 1234yf que comprende poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con un compuesto de fórmula AB y HF en presencia de un catalizador de cinc/cromia para producir 1234yf, donde A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no sean ambos H o F.