

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 859**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2010** **E 10717715 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015** **EP 2417086**

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

30 Prioridad:

09.04.2009 GB 0906191

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

11.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHARRATT, ANDREW PAUL y
MCGUINNESS, CLAIRE

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 555 859 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 3,3,3-trifluoropropeno

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 3,3,3-trifluoropropeno.

El 3,3,3-trifluoropropeno, que también se conoce como HFO-1243zf (o 1243zf), es un monómero útil para la producción de fluorosiliconas, y en la fabricación de epóxido de trifluoropropeno y 3,3,3-trifluoropropilbenceno. El 1243zf también se cree que tiene utilidad en composiciones refrigerantes.

10 La mención o descripción en esta memoria descriptiva de un documento previamente publicado no necesariamente se debe tomar como un reconocimiento de que el documento es parte del estado de la técnica o es de conocimiento general.

15 El documento de Estados Unidos 5.986.151 describe la preparación de 1243zf partiendo de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$, que supone una serie de reacciones complicadas de deshidrofluoración e hidrogenación separadas.

El documento de Estados Unidos 4.220.608 describe la preparación de 1243zf mediante la reacción de al menos uno de 1,1,1,3-tetrafluoropropano (también conocido como 250fb), 1,1,3-tricloroprop-1-eno y 3,3,3-tricloropropeno con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador a base de nitrógeno. Dichos catalizadores no son ideales, puesto que por ejemplo no se pueden regenerar o separar fácilmente de los reactivos y/o productos.

20 Los documentos de Estados Unidos 2.889.379 y 4.465.786 describen ambos la preparación de 1243zf mediante la reacción de un hidrocarburo halogenado (por ejemplo 250fb) con HF en presencia de catalizadores de oxifluoruro de cromo (modificado). La actividad, selectividad, robustez y/o facilidad de regeneración de estos catalizadores no es la ideal.

25 El documento de Estados Unidos 2007/004585 describe catalizadores que contienen ZnCr_2O_4 y el óxido de cromo α -cristalino y el uso de dichos catalizadores para la carga de la distribución de flúor y/o el contenido de hidrocarburos halogenados.

30 La presente invención aborda las deficiencias anteriores de la técnica, y otras, con el suministro de un proceso para la separación de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), el proceso comprende la puesta en contacto de 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 (HF) en presencia de un catalizador de zinc/cromia, en las que cada X es independientemente F, Cl, Br o I, a condición de que en el compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, al menos un X no sea F, en el que el catalizador de zinc/cromia es amorfo o del 0,1 al 50 % en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc, y en el que el catalizador de zinc/cromia está presente en una cantidad del 0,01 aproximadamente al 50 % en peso aproximadamente, basado en el peso combinado de los compuestos orgánicos y el HF. A menos que se indique lo contrario, en lo sucesivo esto se denomina el proceso de la invención.

En una realización preferida, la invención se refiere a la reacción de un compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ para producir 1243zf.

45 El compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ representa cualquier halopropano en el que X = F, Cl, Br o I. En un aspecto preferido, X = F o Cl. Ejemplos de compuestos de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ incluyen 1,1,1,3-tetracloropropano ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 250fb), 1,1,3-tricloro-1-fluoropropano ($\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1,3-dicloro-1,1-difluoropropano ($\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 253fb) y 1,1,1,3-tetrafluoropropano ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, 254fb).

50 En un aspecto, el compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ se selecciona entre 250fb, 253fb y 254fb. En una realización preferida, el compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ es 253fb. En una realización preferida adicional, el compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ es 254fb. En una realización particularmente preferida, el compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ es 250fb.

55 El compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ representa cualquier halopropeno en el que X = F, Cl, Br o I, a condición de que al menos un X no sea F. Preferentemente, X es F o Cl (a condición de que al menos un X no sea F). Ejemplos de compuestos de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ incluyen 3,3,3-tricloropropeno ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno ($\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$) y 3-cloro-3,3-difluoropropeno ($\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). En un aspecto preferido, el compuesto de fórmula $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ representa 3,3,3-tricloropropeno.

60 Los inventores han comprobado de forma inesperada que los catalizadores de zinc/cromia son eficaces en particular para las reacciones de fluoración y/o deshidrohalogenación necesarias para el proceso de la invención. En particular, se cree que los catalizadores de zinc/cromia son más activos que otros catalizadores tales como los catalizadores a base de cromia. Esto permite que el proceso de la invención se realice usando condiciones menos forzadas (por ejemplo, temperaturas y/o presiones inferiores) de las que, de lo contrario, serían necesarias.

Con el término "catalizador de zinc/cromia" nos referimos a cualquier catalizador que comprenda cromo o un compuesto de cromo y zinc o un compuesto de zinc. Dichos catalizadores son conocidos en la técnica, véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-0957074 y WO 98/10862 todos ellos que se incorporan en el presente documento por referencia. Los presentes inventores han comprobado de forma sorprendente que los catalizadores de zinc/cromia se pueden usar para promover la reacción de un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ o $CX_3CH=CH_2$ (como se define en el presente documento) con HF para producir 1243zf.

Normalmente, el cromo o compuesto de cromo presente en los catalizadores de zinc/cromia de la invención es un óxido, oxifluoruro o fluoruro de cromo tal como óxido de cromo. La cantidad total de zinc o de un compuesto de zinc presente en los catalizadores de zinc/cromia de la invención normalmente se encuentra entre el 0,01 % aproximadamente el 25 % aproximadamente, preferentemente entre el 0,1 % y el 25 % aproximadamente, de forma conveniente entre el 0,01 % y el 6 % de zinc, y en algunas realizaciones preferentemente entre el 0,5 % en peso y el 25 % en peso aproximadamente del catalizador, preferentemente entre el 1 y el 10 % en peso aproximadamente del catalizador, más preferentemente entre el 2 y 8 % en peso aproximadamente del catalizador, por ejemplo, entre el 4 y el 6 % en peso aproximadamente del catalizador.

En otras realizaciones, el catalizador comprende convenientemente entre el 0,01 % y el 1 %, más preferentemente entre 0,05 % y el 0,5 % de zinc.

La cantidad preferida depende de una serie de factores tales como la naturaleza del cromo o del compuesto de cromo y/o del zinc o del compuesto de zinc y/o la forma en la que se ha fabricado el catalizador. Estos factores se describen con mayor detalle a continuación.

Se debe entender que la cantidad de zinc o del compuesto de zinc aludida en el presente documento se refiere a la cantidad de zinc elemental, independientemente de si se encuentra presente como zinc elemental o como compuesto de zinc.

Los catalizadores de zinc/cromia usados en la invención pueden incluir un metal adicional o uno de sus compuestos. Normalmente, el metal adicional es un metal divalente o trivalente, preferentemente seleccionado entre níquel, magnesio, aluminio y sus mezclas. Normalmente, el metal adicional se encuentra presente en una cantidad entre el 0,01 % en peso y el 25 % en peso aproximadamente del catalizador, preferentemente entre el 0,01 y el 10 % en peso aproximadamente del catalizador. Otras realizaciones pueden comprender al menos el 0,5 % en peso aproximadamente o al menos el 1 % en peso aproximadamente de metal adicional.

Los catalizadores de zinc/cromia usados en la presente invención pueden ser amorfos. Con ello nos referimos a que el catalizador no presenta unas características cristalinas sustanciales cuando se analiza, por ejemplo, mediante difracción de rayos X.

Como alternativa, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Con ello nos referimos a que entre el 0,1 y el 50 % en peso del catalizador se encuentra en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc. Si se usa un catalizador parcialmente cristalino, preferentemente contiene entre el 0,2 y el 25 % en peso, más preferentemente entre el 0,3 el 10 % en peso, incluso más preferentemente entre el 0,4 y el 5 % en peso de catalizador en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc.

Durante el uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación el grado de cristalinidad puede variar. Así, 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 y que tenga un grado de cristalinidad fuera de estos intervalos durante o después del uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación.

El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención se puede determinar mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica. Los 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 con referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (por ejemplo, el grafito usado en la producción de gránulos catalíticos) o más preferentemente al comparar la intensidad de los patrones de XRD de los materiales de muestra con materiales de referencia preparados a partir de patrones reconocidos a nivel internacional, por ejemplo, materiales de referencia del NIST (National Institute of Standards and Technology).

Los catalizadores de zinc/cromia normalmente tienen un área superficial de al menos 50 m²/g y preferentemente entre 70 y 250 m²/g y lo más preferentemente entre 100 y 200 m²/g antes de someterlos a pretratamiento con una especie que contiene fluoruro tal como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pretratamiento, que se describe con mayor detalle más adelante, al menos parte de los átomos de oxígeno en el catalizador se sustituyen con átomos de flúor.

Los catalizadores de zinc/cromia de la invención normalmente tienen un equilibrio ventajoso de niveles de actividad y selectividad. Preferentemente, también presentan un grado de robustez química, lo que significa que tienen una vida útil funcional relativamente prolongada. Los catalizadores de zinc/cromia preferentemente también presentan resistencia mecánica, lo que permite una manipulación relativamente sencilla, por ejemplo, se pueden cargar en reactores o descargar de reactores usando técnicas conocidas.

Los catalizadores de zinc/cromia se pueden suministrar en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, se pueden suministrar en forma de pellas o gránulos del tamaño adecuado para su uso en un lecho fijo o un lecho fluidizado. Los catalizadores pueden ser con soporte o sin soporte. Si el catalizador es con soporte, los soportes adecuados incluyen AlF_3 , alúmina fluorada o carbono activado.

Los catalizadores de zinc/cromia incluyen formas promovidas de dichos catalizadores, incluyendo los que contienen una mayor acidez y/o basicidad de Lewis y/o Brönsted.

Los catalizadores amorfos que se pueden usar en la presente invención se pueden obtener mediante cualquier método conocido en la técnica para la producción de catalizadores amorfos a base de cromia. Los métodos adecuados incluyen coprecipitación a partir de soluciones de nitratos de zinc y cromo con la adición de hidróxido de amonio. Como alternativa, se puede usar impregnación superficial del zinc o de uno de sus compuestos sobre el catalizador amorfo de cromia.

Métodos adicionales para la preparación de los catalizadores amorfos de zinc/cromia incluyen, por ejemplo, la reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo, un cromato, dicromato, en particular dicromato de amonio, a cromo (III), mediante zinc metálico, seguido de coprecipitación y lavado; o la mezcla en forma de sólidos de un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de zinc, por ejemplo, acetato de zinc u oxalato de zinc, y el calentamiento de la mezcla a alta temperatura para llevar a cabo la reducción del compuesto de cromo (VI) a óxido de cromo (III) y oxidar el compuesto de zinc a óxido de zinc.

El zinc se puede introducir en y/o sobre el catalizador amorfo de cromia en forma de compuesto, por ejemplo, un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo al menos en cierta medida de la técnica de preparación del catalizador empleado. En el caso en el que la preparación del catalizador amorfo se realiza mediante impregnación de cromia, cromia halogenada o un oxihaluro de cromo, el compuesto preferentemente es una sal soluble en agua, por ejemplo, un haluro, nitrato o carbonato, y se emplea en forma de solución o suspensión acuosa. Como alternativa, los hidróxidos de zinc y cromo se pueden coprecipitar (por ejemplo, con el uso de una base tal como hidróxido sódico o hidróxido de amonio) y a continuación se pueden convertir a los óxidos para preparar el catalizador amorfo. La mezcla y molienda de un compuesto insoluble de zinc con el catalizador básico de cromia proporciona un método adicional de preparación del precursor del catalizador amorfo. Un método para la preparación de catalizador amorfo a base de oxihaluro de cromo comprende la adición de un compuesto de zinc a un haluro de cromo hidratado.

La cantidad de zinc o de un compuesto de zinc introducida en el precursor del catalizador amorfo depende del método de preparación empleado. Se cree que el catalizador funcional tiene una superficie que contiene cationes de zinc localizados en una red que contiene cromo, por ejemplo, una red de óxido, oxihaluro, o haluro de cromo. Así, la cantidad de zinc o de un compuesto de zinc necesaria en general es inferior para catalizadores fabricados mediante impregnación que para catalizadores fabricados por otros métodos tales como coprecipitación, que también contienen el zinc o un compuesto de zinc en localizaciones no superficiales.

Para la preparación de los catalizadores amorfos se puede emplear cualquiera de los métodos anteriormente mencionados, u otros métodos, que se pueden usar en el proceso de la presente invención.

Los catalizadores de zinc/cromia descritos en el presente documento normalmente se estabilizan mediante tratamiento térmico antes de su uso de manera que sean estables en condiciones medioambientales a las que están expuestos durante su uso. Esta estabilización con frecuencia es un proceso en dos fases. En la primera fase, el catalizador se estabiliza mediante tratamiento térmico en nitrógeno o un entorno de nitrógeno/aire. En la técnica, esta fase con frecuencia se denomina "calcinación". A continuación los catalizadores de fluoración normalmente se estabilizan con fluoruro de hidrógeno mediante tratamiento térmico en fluoruro de hidrógeno. Esta fase con frecuencia se denomina "prefluoración".

Con el control cuidadoso de las condiciones en las que se realizan estas dos fases de tratamiento térmico, se puede inducir la cristalinidad en un grado controlado en el catalizador.

Por ejemplo, un catalizador amorfo se puede tratar térmicamente a una temperatura de entre 300 aproximadamente y 600 °C aproximadamente, preferentemente de entre 400 y 600 °C aproximadamente, más preferentemente de entre 500 y 590 °C, por ejemplo 520, 540, 560 o 580 °C durante un periodo de 1 h aproximadamente a 12 horas aproximadamente, preferentemente durante 2 h aproximadamente a 8 horas aproximadamente, por ejemplo de 4 horas aproximadamente en una atmósfera adecuada. Las atmósferas adecuadas bajo las cuales se puede realizar este tratamiento incluyen atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tiene un nivel de oxígeno de entre el 0,1

aproximadamente y el 10 % en v/v aproximadamente en nitrógeno. Como alternativa se podrían usar otros entornos oxidantes. Por ejemplo, entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no están limitados a, los que contienen una fuente de nitrato, CrO_3 u O_2 (por ejemplo, aire). Esta fase de tratamiento térmico se puede llevar a cabo, además de o en lugar de la etapa de calcinación que se usa normalmente en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos.

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

Las condiciones para la fase de prefluoración se pueden seleccionar de manera que induzcan un cambio en la cristalinidad del catalizador o de manera que no induzcan dicho cambio. Los presentes inventores han comprobado que el tratamiento térmico del precursor catalítico a una temperatura de entre 250 aproximadamente y 500 °C aproximadamente, preferentemente de entre 300 aproximadamente y 400 °C aproximadamente a presión atmosférica o superatmosférica durante un periodo de 1 aproximadamente a 16 horas aproximadamente 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, entre el 0,1 y el 8,0 % en peso del catalizador (normalmente entre el 0,1 a menos del 8,0 % en peso del catalizador) se encuentra en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos del al menos un metal adicional.

El experto en la materia apreciará que al variar las condiciones descritas anteriormente, tal como variando la temperatura y/o el tiempo y/o la atmósfera a la cual se realiza el tratamiento térmico, se puede modificar el grado de cristalinidad del catalizador. Normalmente, por ejemplo, se pueden preparar catalizadores con mayores grados de cristalinidad (por ejemplo, entre el 8 y el 50 % en peso del catalizador) incrementando la temperatura y/o incrementando el tiempo de calcinación y/o incrementando la naturaleza oxidante de la atmósfera bajo la que se realiza el pretratamiento catalítico.

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

Tiempo de calcinación (t, h)	Temperatura de calcinación (T, °C)	Atmósfera de nitrógeno:aire (D, v/v)	Contenido en % de Cr_2O_3 cristalizado
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 normalmente tiene el efecto de reducir el área superficial del catalizador. Después del tratamiento de prefluoración los catalizadores de la invención normalmente tienen un área superficial de 20 a 200 m^2/g , tal como de 50 a 150 m^2/g , por ejemplo, inferior a 100 m^2/g aproximadamente.

Durante su uso, el catalizador de zinc/cromia se puede regenerar o reactivar periódicamente calentándolo en aire a una temperatura de entre 300 °C aproximadamente y 500 °C aproximadamente. El aire se puede usar como mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, que se desprende caliente del proceso de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en los procesos de fluoración que emplean el catalizador reactivado. Como alternativa, el catalizador se puede regenerar de forma continua mientras se encuentra en uso mediante la introducción de un gas oxidante en el reactor, por ejemplo, oxígeno o cloro.

El catalizador de zinc/cromia se usa en el proceso de la invención en una cantidad de entre el 0,01 aproximadamente y el 50 % en peso aproximadamente, tal como entre el 0,1 aproximadamente y el 30 %

aproximadamente, por ejemplo, entre el 0,5 aproximadamente y el 20 % aproximadamente, basado en los pesos combinados de los compuestos orgánicos (por ejemplo, un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ o $CX_3CH=CH_2$) y el HF.

- 5 El proceso de la invención se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente agitado de separación vapor-líquido. Preferentemente, el aparato está fabricado en uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hastelloy® o Inconel®.

- 10 El proceso de la invención se puede realizar de forma discontinua o (semi)continua. Preferentemente, el proceso de la invención se realiza de forma continua. Normalmente, el proceso de la invención se realiza en fase de vapor.

El proceso se puede realizar a presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica, normalmente entre 0 y 3 MPa de presión absoluta aproximadamente, preferentemente entre 0,1 aproximadamente y 2 MPa de presión absoluta aproximadamente.

- 15 Normalmente, el proceso de la invención se realiza a una temperatura de entre 100 °C aproximadamente y 500 °C aproximadamente (por ejemplo, entre 150 °C aproximadamente y 500 °C aproximadamente o entre 100 °C aproximadamente y 450 °C aproximadamente). Preferentemente, el proceso se realiza a una temperatura entre 150 °C aproximadamente y 450 °C aproximadamente, tal como entre 150 °C aproximadamente y 400 °C aproximadamente, por ejemplo, entre 200 °C aproximadamente y 350 °C aproximadamente. En el proceso de la invención también se pueden usar temperaturas inferiores, por ejemplo, en la conversión de 250fb a 1243zf, tal como entre 150 °C aproximadamente y 350 °C aproximadamente, por ejemplo, entre 150 °C aproximadamente y 300 °C aproximadamente o entre 150 °C aproximadamente y 250 °C aproximadamente.

- 25 El proceso de la invención normalmente emplea una relación molar de HF:compuestos orgánicos de entre 1:1 aproximadamente y 100:1 aproximadamente, tal como entre 3:1 aproximadamente y 50:1 aproximadamente, por ejemplo, entre 4:1 aproximadamente y 30:1 aproximadamente o entre 5:1 o 6:1 aproximadamente y 20:1 o 30:1 aproximadamente.

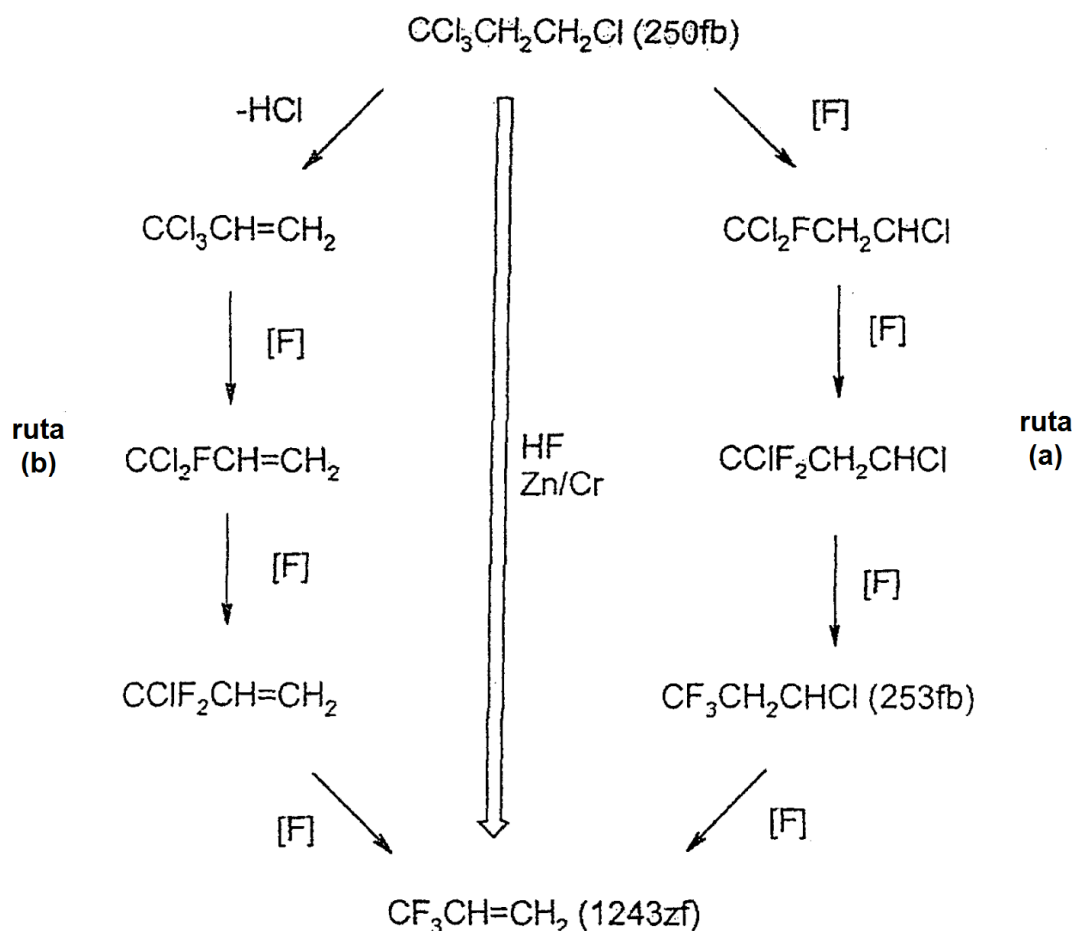
- 30 El tiempo de reacción para el proceso de la invención en general se encuentra entre 1 segundo aproximadamente y 100 horas aproximadamente, preferentemente entre 10 segundos aproximadamente y 50 horas aproximadamente, tal como entre 1 minuto aproximadamente y 10 o 20 horas aproximadamente. En un proceso continuo, los tiempos de contacto habituales del catalizador con los reactivos se encuentran entre 1 aproximadamente y 1000 segundos aproximadamente, tal como entre 1 aproximadamente y 500 segundos aproximadamente o entre 1 aproximadamente y 300 segundos aproximadamente o entre 1 aproximadamente y 50, 100 o 200 segundos aproximadamente.

- 40 El proceso de la invención es particularmente eficaz para la preparación de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) al ponerse en contacto 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de zinc/cromia.

- 45 El 250fb se puede adquirir de proveedores habituales de hidrocarburos halogenados, tales como Apollo Scientific, Stockport, Reino Unido. Como alternativa, el 250fb se puede preparar mediante la telomerización de tetracloruro de carbono (CCl_4) y etileno (véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. Vol. 70, p2529, 1948, que se incorpora en el presente documento por referencia).

La conversión de 250fb a 1243zf normalmente supone sub-etapas de fluoración y deshidrohalogenación.

- 50 Por ejemplo, el 250fb se puede fluorar para producir un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2Cl$ (en la que $X = Cl$ o F), como se ilustra en el esquema siguiente. El 1243zf se puede producir mediante una etapa de deshidrocloración final del compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2Cl$ en la que $X = F$. Esto se ilustra a continuación como ruta (a).



Como alternativa, el 250fb se puede someter a deshidrocloración para producir 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración por etapas para producir 1243zf. Esto se ilustra más arriba como ruta (b).

Se puede usar una o las dos rutas (a) y (b) para convertir el 250fb a 1243zf. Por ejemplo, el $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CHCl}$ en la ruta (a) se puede someter a deshidrocloración para producir $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$ en la ruta (b). Se prevé que algunas de estas reacciones puedan producirse espontáneamente si el HF y el 250fb se mezclan a temperaturas elevadas, pero la reacción no llegará hasta su finalización en ausencia de un catalizador de zinc/cromia en un periodo de tiempo razonable.

Sorprendentemente, los inventores han comprobado que los catalizadores de zinc/cromia son eficaces a la hora de facilitar la conversión de 250fb y HF a 1243zf en un solo recipiente. En particular, se cree que la actividad del catalizador permite condiciones menos forzadas (por ejemplo, a temperaturas más bajas) en comparación con procesos conocidos (fase de vapor) para la producción de 1243zf, manteniendo al mismo tiempo una excelente conversión y selectividad de 250fb a 1243zf.

La invención se ilustrará ahora con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Hidrofluoración de 250fb ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) a presión elevada

El reactor, compuesto de un tubo de Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, se cargó con 6 g de un catalizador de Zn/cromia al 5,2 %, que era esencialmente amorfo, y se trató como sigue:

El catalizador se secó primero por calentamiento en atmósfera de nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C y 0,3 MPa de presión parcial durante 48 horas. A continuación, se inició la pre-fluoración del catalizador mediante la introducción de HF (4 ml/min) en la corriente de nitrógeno e incrementando la temperatura a 300 °C durante 16 horas. Durante las últimas 5 horas el caudal de nitrógeno se redujo de manera constante hasta cero. A continuación la temperatura se elevó a 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.

A continuación se hizo pasar una mezcla de alimentación que comprende 250fb (3 ml/min) y HF (45 ml/min) sobre el catalizador a 1,5 MPa de presión parcial y 200 °C. Se tomaron muestras periódicas de los gases que salen del reactor y se analizaron mediante GC después de pasarlos a través de un lavador alcalino para eliminar los gases ácidos. Los únicos productos detectados en los gases residuales del reactor después de la eliminación de los gases ácidos fueron los productos deseados 1243zf (91 % molar, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) y 1,1-difluoro-1,3-dicloropropano (9 % molar, $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$).

Se cree que el 1,1-difluoro-1,3-dicloropropano se puede convertir a 1243zf alterando las condiciones de reacción (por ejemplo, mediante el aumento de la temperatura y/o tiempo de contacto). De esta manera, el 250fb se pudo convertir completamente con una selectividad del 100 % en 1243zf en una sola pasada.

Ejemplo 2: Hidrofluoración de 250fb ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) a presión atmosférica

El reactor, compuesto de un tubo de Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, se cargó con 2,0 g de un catalizador de Zn sobre cromia al 5,2 %, que era esencialmente amorfo. A continuación, el catalizador se secó en nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C durante 3 horas. A continuación, se introdujo HF (20 ml/min) en el caudal de nitrógeno y se inició la pre-fluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en los gases residuales del reactor, la temperatura del reactor se incrementó de 250 °C a 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo así durante 7 horas antes de enfriarse de nuevo a 200 °C a 25 °C/h.

En el reactor se introdujo una mezcla de alimentación que comprende 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 salen del reactor se depuran con una solución alcalina para eliminar los gases ácidos y se analizaron mediante GC-MS y GC. La única especie identificada en los gases residuales depurados del reactor a lo largo de todo el experimento fue 1243zf.

Los Ejemplos 1 y 2 demuestran que la reacción de 250fb con HF usando un catalizador de zinc/cromia produce selectivamente 1243zf en condiciones muy suaves.

Ejemplo 3: Conversión en fase de vapor de 254fb ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$) a 1243zf ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)

El reactor, compuesto de un tubo de Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, se cargó con 2,0 g de un 5,2 % en peso de Zn en el catalizador de Zn sobre cromia al 5,2 %, que era esencialmente amorfo. A continuación, el catalizador se secó en nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C durante 3 horas. A continuación, se introdujo HF (20 ml/min) en el caudal de nitrógeno y se inició la pre-fluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en los gases residuales del reactor, la temperatura del reactor se incrementó de 250 °C a 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo así durante 7 horas antes de enfriarse de nuevo a 200 °C a 25 °C/h.

A continuación, se introdujeron mezclas de HF y 254fb a través del catalizador a varias temperaturas y relaciones para demostrar la conversión de 254fb a 1243zf. Se utilizaron las corrientes gaseosas de nitrógeno portador para ayudar a administrar las alimentaciones al reactor. Los gases que salen del reactor se analizaron mediante GC-MS y GC. Los resultados se resumen en la Tabla siguiente:

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
Relación de HF:254fb	2,1	2,3	1,7	1,7	15	3,3	2,8	3,6	35,4	N/D	N/D
Caudal total de N ₂ (ml/min)	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	5	5
ROG* 254fb (%molar)	93,3	50,1	14,8	93,3	71,9	17,4	15	0,1	0,7	1,3	0,1
ROG * 1243zf (%molar)	6,7	49,9	85,2	6,7	28,1	82,6	98,5	99,9	99,3	98,7	99,9
ROG * = Composición de gases residuales en el reactor											

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

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), comprendiendo el proceso la puesta en contacto de un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ o $CX_3CH=CH_2$ con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador de zinc/cromia, en donde cada X es independientemente F, Cl, Br o I, a condición de que en el compuesto de fórmula $CX_3CH=CH_2$, al menos un X no sea F, en donde el catalizador de zinc/cromia es amorfo o entre el 0,1 y el 50 % en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc, y en donde el catalizador de zinc/cromia está presente en una cantidad del aproximadamente 0,01 al 50 % en peso aproximadamente, basado en el peso combinado de compuestos orgánicos y HF.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que X es F o Cl.
3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde el proceso comprende la puesta en contacto de un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ seleccionado entre 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).
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ comprende $CF_3CH_2CH_2Cl$ (253fb).
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ comprende $CCl_3CH_2CH_2Cl$ (250fb).
6. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en donde el proceso comprende la puesta en contacto de un compuesto de fórmula $CX_3CH=CH_2$ seleccionado entre 3,3,3-tricloropropeno ($CCl_3CH=CH_2$), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno ($CCl_2FCH=CH_2$) y 3-cloro-3,3-difluoropropeno ($CClF_2CH=CH_2$).
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el compuesto de fórmula $CX_3CH=CH_2$ comprende 3,3,3-tricloropropeno ($CCl_3CH=CH_2$).
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se realiza a una temperatura de 100 °C aproximadamente a 500 °C aproximadamente, preferentemente de 150 °C aproximadamente a 450 °C aproximadamente.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el proceso se realiza a una presión de 0 hasta aproximadamente 3 MPa, preferentemente de 0,1 aproximadamente a aproximadamente 2 MPa.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de HF:compuestos orgánicos es de 1:1 aproximadamente a 100:1 aproximadamente, preferentemente de 3:1 aproximadamente a 50:1 aproximadamente.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se realiza en fase de vapor.
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso es continuo o semi-continuo.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador de zinc/cromia está presente en una cantidad del 0,1 aproximadamente al 30 % en peso aproximadamente, basado en el peso combinado de los compuestos orgánicos y el HF.
14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que del 0,2 al 25 % en peso del catalizador de zinc/cromia está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de zinc.
15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador de zinc/cromia no contiene metal adicional.