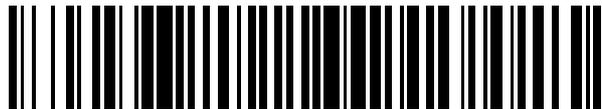


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 893**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/275 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2009 PCT/GB2009/000948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09125199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09729701 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2268595**

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

30 Prioridad:

09.04.2008 GB 0806422

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

16.02.2017

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:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 601 893 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 la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En particular, la invención se refiere a un proceso para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende somete a fluoración 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 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también se conoce como HFO-1234yf, HFC-1234yf o simplemente 1234fy. A continuación, a menos que se afirme lo contrario, se hace referencia a 2,3,3,3-tetrafluoropropeno como 1234yf. Los procesos conocidos para preparar 1234yf normalmente tiene las desventajas tales como bajos rendimientos, y/o la manipulación de reactivos costosos y/o tóxicos, y/o el uso de condiciones extremas, y/o la producción de sub-productos tóxicos. Los métodos para la preparación de 1234yf se han descrito, por ejemplo, Journal Fluorine Chemistry (82), 1997, 171-174. En esta publicación, 1234yf se prepara por medio de reacción de tetrafluoruro de azufre con trifluoroacetilacetona. Además, este método es únicamente por interés académico debido a los peligros implicados en la manipulación de los reactivos y su coste. Otro método para la preparación de 1234yf se describe en el documento US-2931840. En este caso, se presenta la pirólisis de clorofluorocarburos C1 con o sin tetrafluoroetileno para dar lugar a 1234yf. No obstante, los rendimientos descritos fueron muy bajos y de nuevo fue necesario manipular sustancias químicas peligrosas en condiciones extremas. También cabría esperar que dicho proceso generara diversos sub-productos muy tóxicos. Además de abordar las desventajas de los métodos conocidos, sería deseable proporcionar un nuevo método para la preparación de 1234yf que use únicamente materias primas fácilmente disponibles.
- 25 El documento WO 2007/079431 divulga la conversión de 2-cloro-1,1,1-trifluoroprop-2-eno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y la conversión del último en 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno. Chem. Eur. J., 4(9), 1807, (1998), divulga la preparación de 2-cloro-1,1,1-trifluoroprop-2-eno a partir de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano usando KOH. El documento US 2007/129579 divulga la preparación de determinadas olefinas fluoradas por medio de deshidrohalogenación catalítica de fluorohalohidroalcanos.
- 30 El listado o la discusión de un documento previamente publicado en la presente memoria descriptiva no necesariamente debe tomarse como un reconocimiento de que el documento es parte del estado de la técnica o es de conocimiento general común.
- 35 La presente invención aborda las deficiencias anteriores de las rutas conocidas para preparar 1234yf proporcionando un proceso para su preparación que comprende (a) convertir 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db) en 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$) en presencia de un primera catalizador en un primer sector, (b) poner en contacto $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ con un agente de fluoración en presencia de un segundo catalizador en un segundo reactor para producir un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$, en la que $\text{X} = \text{Cl}$ o F , y (c) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$, para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).
- 40 El proceso anterior se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua. Cada etapa (a), (b) y (c) puede llevarse a cabo independientemente por lotes o de forma continua. El tiempo de reacción para cada etapa (a), (b) y (c) puede variar en un intervalo amplio. No obstante, el tiempo de reacción normalmente está dentro de la región de 0,01 a 100 horas, tal como de 0,1 a 50 horas, por ejemplo, de 1 a 20 horas.
- 45 Se puede usar cualquier aparato apropiado como reactor para las etapas (a), (b) y (c), tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente de desconexión vapor-líquido. Preferentemente, el aparato está formado por uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hastelloy o Iconel.
- 50 El 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano también se conoce como HCFC-243db o 243db. A menos que se especifique lo contrario, este compuesto se denomina 243db. El 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$) se conoce como HFO-1233xf o 1233xf. A menos que se especifique lo contrario, este compuesto se denomina 1233xf.
- 55 El compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_2$ puede ser $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$, que también se conoce como HCFC-244cb o $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, que también se conoce como HFC-245cb. A menos que se especifique lo contrario, estos compuestos se denominan 244cb y 245cb, respectivamente.
- 60 La etapa (a) de la invención comprende convertir 243db en 1233xf en presencia de un primer catalizador en un primer reactor. De este modo, la etapa (a) implica la deshidrocloración de 243db para producir 1233xf. Esta reacción se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase gas, preferentemente en fase gas.
- 65 El catalizador usado en la etapa (a) puede ser cualquier catalizador apropiado que sea eficaz para someter 243db a deshidrocloración. Los catalizadores preferidos son los que comprenden carbón activado, alúmina y/o óxido de un metal de transición. Un grupo adicional de catalizadores preferidos son haluros de metal de ácido de Lewis sin soporte o con soporte (por ejemplo, sobre carbono), incluyendo TaX_5 , SbX_5 , SnX_4 , TiX_4 , FeCl_3 , NbX_5 , VX_5 , AlX_3 (en

la que $x = F$ o Cl).

Para evitar la duda, por medio de catalizadores que comprenden carbón activado, alúmina y/o un óxido de metal de transición, los inventores incluyen catalizadores que son esencialmente carbono activo de forma exclusiva, alúmina y/o un óxido de metal de transición y catalizadores que son carbón activado, alúmina y/o óxido de metal de transición modificado, por ejemplo, mediante la adición de uno o más metales (por ejemplo, metales de transición) y/o sus compuestos.

Por "carbón activado" los inventores incluyen cualquier carbono con área superficial relativamente elevada tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 m² o de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 m² (por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500 m² o de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 m²). El carbón activado puede proceder de cualquier material carbonáceo, tal como carbón (por ejemplo, carbón vegetal), cáscara de nuez (por ejemplo, coco) y madera. Se puede usar cualquier forma de carbón activado, tal como en carbón activado en forma de polvo, granulado y microgránulos. Se puede usar el carbón activado que se ha modificado (por ejemplo, impregnado) por medio de la adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales.

Se puede usar alúmina que se ha modificado por medio de 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 un óxido de un metal de transición que se ha modificado por medio de 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 preferido de un metal de transición es un óxido de Cr, Ti, V, Zr o Fe. Por ejemplo, se puede usar cromia (Cr₂O₃) solo o cromia que se ha modificado por medio de la adición de Zn, Mn, Zr, Ni, Al y/o Mg y/o un compuesto de uno o más de estos metales. Los catalizadores apropiados basados en cromia incluyen los descritos en los documentos EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-957074, WO 98/10862 y WO 2006/106353.

Un grupo preferido de catalizadores para la etapa (a) son catalizadores que comprenden carbón activado, alúmina y/o cromia. Los catalizadores basados en cromia actualmente son particularmente preferidos. Un catalizador preferido basado en cromia es un catalizador de cinc/cromia.

Por la expresión "catalizador de cinc/cromia" los inventores hacen referencia a cualquiera catalizador que comprende cromo o un compuesto de cromo y cinc o un compuesto de cinc. Dichos catalizadores se conocen en la técnica, véase por ejemplo, los documentos EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-0957074 y WO 98/10862. No obstante, los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que los catalizadores de cinc/cromia se pueden usar para favorecer la deshidrohalogenación de 243db para producir 1233xf, y/o la fluoración de 1233xf para producir el compuesto de fórmula CF₃CFXCH₃, y/o la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF₃CFXCH₃ para producir 1234yf.

Normalmente, 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.

La cantidad total de cinc o compuesto de cinc presente en los catalizadores de cinc/cromia de la invención es normalmente de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 25 %, preferentemente de un 0,1 % a aproximadamente un 25 %, de manera conveniente de un 0,01 % a un 6 % de cinc, y en algunas realizaciones preferentemente de un 0,5 % en peso de 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.

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

La cantidad preferida depende de un número de factores tales como la naturaleza de cromo o un compuesto de cromo y/o cinc o un compuesto de cinc y/o la manera en la que se prepara el catalizador. Estos factores se describen con más detalle a continuación.

Se comprende que la cantidad de cinc o compuesto de cinc afirmada en la presente memoria se refiere a la cantidad de cinc elemental, si está presente como cinc elemental o como compuesto de cinc.

Los catalizadores de cinc/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, los metales adicionales están presentes 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.

Los catalizadores de cinc/cromia usados en la presente invención pueden ser amorfos. Por esto se entiende que el catalizador no demuestre características cristalinas sustanciales cuando se analiza por medio de, por ejemplo, difracción de rayos-X.

Alternativamente, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Por esto, los inventores hacen referencia a un valor de un 0,1 a un 50 % en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc. Si se usa un catalizador parcialmente cristalino, preferentemente contiene de un 0,2 a un 25 % en peso, más preferentemente de un 0,3 a un 10 % en peso, todavía 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.

Durante el uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación el grado de cristalinidad puede variar. De este modo, es posible que un catalizador de la invención tenga un grado de cristalinidad como se ha definido anteriormente antes del uso en una reacción de fluoración/deshidrohalogenación y 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 por medio de cualquier método apropiado conocido en la técnica. Los métodos apropiados 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 microgránulos(s) pequeños(s)) o más preferentemente por comparación de la intensidad de los patrones de XRF de los materiales de muestra con referencia a materiales preparados a partir de patrones internacionalmente reconocidos, por ejemplo materiales de referencia NIST (National Institute of Standards and Technology).

Los catalizadores de la invención normalmente tienen un área superficial de al menos 50 m²/g y preferentemente de 70 a 250 m²/g y del modo más preferido de 100 a 200 m²/g antes de someterse a pre-tratamiento con un fluoruro que contiene especies tales como ácido fluorhídrico o un hidrocarburo fluorado. Durante este pre-tratamiento, que se describe con más detalle a continuación, al menos parte de los átomos de oxígeno del catalizador se sustituyen por átomos de flúor.

Normalmente, los catalizadores de cinc-cromia de la invención normalmente tienen un equilibrio ventajoso de niveles de actividad y selectividad. Preferentemente, también tienen un grado de robustez química que significa que tienen una vida de trabajo relativamente larga. Los catalizadores de la invención preferentemente también tienen resistencia mecánica que permite manipulación relativamente sencilla, por ejemplo se pueden introducir en los reactores o se pueden descargar de los reactores usando técnicas conocidas.

Los catalizadores de cinc/cromia de la invención se pueden proporcionar en cualquier forma apropiada 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 fluidizado. Los catalizadores pueden estar o no sobre un soporte. Si el catalizador está sobre un soporte, los soportes apropiados incluyen AlF₃, alúmina fluorada o carbón activado.

Los catalizadores de cinc/cromia de la invención incluyen formas favorecidas de dichos catalizadores, incluyendo las que contienen basicidad y/o acidez de Lewis y/o Brønsted mejoradas.

Los catalizadores amorfos que se pueden usar en la presente invención se pueden obtener por medio de cualquier método conocido en la técnica para producir catalizadores amorfos basados en cromia. Los métodos apropiados incluyen la co-precipitación a partir de soluciones de cinc y nitratos de cromo sobre la adición de hidróxido de amonio. Alternativamente, se puede usar la impregnación superficial del cinc o uno de sus compuestos sobre un catalizador de cromia amorfo.

Los métodos adicionales para la preparación de catalizadores amorfos de cinc/cromia incluyen, por ejemplo, la reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo un cromato, dicromato, en particular dicromato de amonio, hasta cromo (III), por cinc metal, seguido de co-precipitación y lavado; o mezcla en forma de sólidos, un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de cinc, por ejemplo acetato de cinc u oxalato de cinc, y calentar la mezcla a temperatura elevada con el fin de llevar a cabo la reducción del compuesto de cromo (VI) hasta óxido de cromo (III) y oxidar el compuesto de cinc hasta 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 el que la preparación del catalizador amorfo sea por medio de impregnación de un oxihaluro de cromo o cromia halogenada o cromia, el compuesto es preferentemente una sal soluble en agua, por ejemplo un haluro, nitrato o carbonato, y se emplea como una solución acuosa o suspensión. Alternativamente, los hidróxidos de cinc y cromo se pueden co-precipitar (por ejemplo, por medio del uso de una base tal como hidróxido

de sodio o hidróxido de amonio) y después se pueden convertir en 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 de catalizador amorfo. Un método para preparar el catalizador amorfo basado en oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto de cinc a un haluro de cromo hidratado.

La cantidad introducida de cinc o compuesto de cinc en el precursor de catalizador amorfo depende del método de preparación empleado. Se piensa que el catalizador de trabajo tiene una superficie que contiene cationes de cinc ubicados en una estructura reticular que contiene cromo, por ejemplo óxido de cromo, oxihaluro o estructura reticular de haluro. De este modo, la cantidad de cinc o compuesto de cinc requerida generalmente para los catalizadores preparados por medio de impregnación es menor que para los catalizadores formados por otros métodos tales como co-precipitación, que también contienen cinc o un compuesto de cinc en ubicaciones no superficiales.

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

Los catalizadores de cinc/cromia descritos en la presente memoria normalmente se estabilizan por medio de tratamiento térmico antes del uso, de forma que son estables en las condiciones ambientales a las que se exponen durante el uso. Esta estabilización, con frecuencia, es un proceso de dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se estabiliza por medio de tratamiento térmico en un entorno de nitrógeno y/o nitrógeno/aire. En la técnica, esta etapa con frecuencia se denomina "calcinación". Los catalizadores de fluoración normalmente se estabilizan después hasta ácido fluorhídrico por medio de tratamiento térmico en ácido fluorhídrico. Esta etapa, con frecuencia, se denomina "pre-fluoración".

Por medio del control cuidadoso de las condiciones en las cuales se llevan a cabo estas dos etapas de tratamiento, se puede inducir cristalinidad en el catalizador en un grado controlado.

Por ejemplo, se puede tratar térmicamente un catalizador amorfo 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 período de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, por ejemplo de aproximadamente 4 horas en una atmósfera apropiada. Las atmósferas apropiadas en las cuales se lleva a cabo el presente tratamiento incluyen una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tiene un nivel de oxígeno de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10 % en volumen/volumen de nitrógeno. Se pueden usar otros entornos oxidantes de forma alternativa. Por ejemplo, los entornos que contienen agentes oxidantes apropiados incluyen, pero sin limitarse a, los que contienen una fuente de nitrato, CrO_3 o O_2 (por ejemplo aire). Esta etapa de tratamiento térmico se puede llevar a cabo además de o en lugar de la etapa de calcinación que normalmente se usa en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos.

Las condiciones para la etapa de pre-fluoración se pueden seleccionar de forma que no introduzcan sustancialmente cristalinidad en el catalizador. Esto se puede lograr por medio de 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 super atmosférica durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas en presencia de ácido fluorhídrico, opcionalmente en presencia de otro gas tal como nitrógeno.

Las condiciones para la etapa de pre-fluoración pueden estar seleccionadas de forma que induzcan un cambio en la cristalinidad del catalizador o que no induzcan dicho cambio. Los presentes inventores han encontrado 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 super atmosférica durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas en presencia de ácido fluorhídrico, opcionalmente en presencia de otro gas tal como aire, puede producir un catalizador en el que la cristalinidad sea como se ha definido anteriormente, por ejemplo de un 0,1 a un 8,0 % en peso del catalizador (normalmente de un 0,1 o menos a un 8,0 % en peso del catalizador) está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de al menos un metal adicional.

La persona experta apreciará que variando las condiciones descritas anteriormente, tal como variando la temperatura y/o el tiempo y/o la atmósfera en la cual se lleva a cabo el tratamiento térmico, se puede variar el grado de cristalinidad. Normalmente, por ejemplo, los catalizadores con grados elevados de cristalinidad (por ejemplo de 8 a 50 % en peso del catalizador) se pueden preparar aumentando la temperatura y/o aumentando el tiempo de calcinación y/o aumentando la naturaleza oxidantes de la atmósfera en la cual se lleva a cabo el pre-tratamiento del catalizador.

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

Tiempo de calcinación, (t, h)	Temperatura de calcinación (T, °C)	Atmósfera nitrógeno:aire (D, v/v)	% Contenido de Cr ₂ O ₃ 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 pre-fluoración normalmente tiene el efecto de rebajar el área superficial del catalizador. Tras el tratamiento de pre-fluoración, los catalizadores de la invención normalmente tienen un área superficial de 20 a 200 m²/g, tal como de 50 a 150 m²/g, por ejemplo menos de aproximadamente 100 m²/g.

Durante el uso, el catalizador de cinc/cromia puede regenerarse o reactivarse periódicamente por medio de calentamiento al aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. Se puede usar aire en forma de mezcla con gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de nitrógeno, que emerge caliente procedente del proceso de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en los procesos de fluoración, empleando el catalizador reactivado. Alternativamente, el catalizador se puede regenerar de forma continua al tiempo que se encuentra en uso introduciendo un gas oxidante en el reactor, por ejemplo, oxígeno o cloro.

El catalizador de la etapa (a) se puede usar en una cantidad de aproximadamente 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 de 243db.

Es preferible que la etapa (a) se lleve a cabo en presencia de ácido fluorhídrico (HF). Por ejemplo, cuando se usa alúmina o un óxido de un metal de transición como catalizador en la etapa (por ejemplo, un catalizador basado en cromia tal como un catalizador de cinc/cromia), se puede usar HF para evitar y/o retardar la descomposición excesiva del catalizador.

La etapa (a) se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente -70 °C a aproximadamente 450 °C y una presión atmosférica, sub- o super-atmosférica, preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bares.

Preferentemente, la etapa (a) se lleva a cabo 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).

La etapa (a) preferentemente se lleva a cabo a una presión 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 (b) de la invención comprende poner en contacto CF₃CCl=CH₂ (1233xf) con un agente de fluoración en presencia de un segundo catalizador en un segundo reactor para producir un compuesto de fórmula CF₃CFXCH₃, en la que X = Cl o F. De este modo, la etapa (b) implica la fluoración de 1233xf para producir 244cb y/o 245cb. Esta reacción se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase gas, preferentemente en fase líquida.

Se puede usar cualquier agente de fluoración apropiado en la etapa (b), incluyendo cualquier fuente apropiada de fluoruro nucleófilo, opcionalmente en un disolvente aprótico polar. Los ejemplos de agentes de fluoración apropiados incluyen HF, NaF, KF y complejos amina:HF tales como reactivo de Olah. HF es un agente de fluoración preferido, ya que es KF en un disolvente aprótico polar.

El catalizador usado en la etapa (b) puede ser cualquier catalizador apropiado que sea eficaz para someter a fluoración 1233xf. Los catalizadores preferidos son los que comprenden carbón activado, alúmina y/o un óxido de metal de transición y/o haluros de ácido de Lewis sobre soporte o no sobre soporte, como se ha descrito anteriormente en relación con el catalizador de la etapa (a).

Los catalizadores preferidos de la etapa (b) son los que comprenden cromia (en particular para las reacciones en fase de vapor) y catalizadores de haluro de metal de ácido de Lewis (en particular para reacciones en fase líquida). Un catalizador preferido basado en cromia para su uso en la etapa (b) es un catalizador de cinc/cromia. El mismo catalizador (por ejemplo, un catalizador basado en cromia) se puede usar para la etapa (a) y (b).

5

La etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de -100 a 400 °C y una presión de 0 a 50 bares.

Si se lleva a cabo la etapa (b) en fase líquida, se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de aproximadamente -50 a aproximadamente 250 °C, tal como de aproximadamente 0 a aproximadamente 200 °C, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 °C (por ejemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 °C), y se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 bares o de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 bares, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 bares (por ejemplo, de 15 a 25 bares).

Si se lleva a cabo la etapa (b) en la fase gas, preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 390 °C, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 350 °C o de aproximadamente 200 a aproximadamente 300 °C, y se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 bares o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 bares, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares (por ejemplo, de 5 a 15 bares).

Las etapas (a) y (b) de la invención se llevan a cabo en un primer y segundos reactores por separado, respectivamente. Se piensa que existen ventajas asociadas al uso de reactores por separado para estas dos etapas, incluyendo la modificación de las condiciones en cada reactor para facilitar las reacciones de las etapas (a) y (b), respectivamente.

Por ejemplo, la etapa (a) se puede llevar a cabo en la fase gas y la etapa (b) en la fase líquida. Se puede usar una temperatura elevada en la etapa (a) en comparación con la etapa (b). Se puede usar una presión elevada en la etapa (b) en comparación con la etapa (a).

La etapa (a) se puede llevar a cabo en ausencia de HF mientras que HF se puede usar como agente de fluoración en la etapa (b). Alternativamente, se usa HF en la etapa (a), por ejemplo para estabilizar el catalizador, se puede usar en concentraciones bajas en comparación con la etapa (b). Por ejemplo, la relación molar de HF:compuestos orgánicos (por ejemplo, 243db) en la etapa (a) 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). La relación molar de HF:compuestos orgánicos (por ejemplo 1233xf) en la etapa (b) 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).

El 1233xf producido en la etapa (a) se puede transferir desde el primer reactor directamente al segundo reactor para la fluoración en la etapa (b). Preferentemente, no obstante, 1233xf se somete a una etapa de purificación antes de pasar al segundo reactor. La purificación se puede conseguir por medio de separación de 1233xf de cualesquiera otros productos o reactivos por una o más etapas de destilación, condensación o separación de fase y/o por medio de lavado con agua o una base acuosa.

En la etapa (c) del proceso de la invención, el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 (en la que $X = Cl$ o F) se convierte en 1234yf por medio de deshidrocloración de 244cb (es decir, en la que $X = Cl$) y/o deshidrofluoración de 245cb (es decir, en la que $X = F$).

La etapa (c) del proceso de la invención se puede llevar a cabo en cualesquiera condiciones de reacción eficaces para deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 para producir 1234yf. La deshidrohalogenación se puede llevar a cabo en la fase de vapor y/o líquido y normalmente se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente -70 a aproximadamente 1000 °C (por ejemplo, de 0 a 400 °C). La etapa (c) se puede llevar a cabo a presión atmosférica, sub- o super-atmosférica, preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bares.

La deshidrohalogenación se puede inducir térmicamente, puede estar mediada por base y/o catalizada por cualquier catalizador apropiado. Los catalizadores apropiados incluyen catalizadores basados en metal y carbono tales como los que comprenden carbón activado, grupo principal (por ejemplo, catalizadores basados en alúmina) y metales de transición, tales como catalizadores basados en cromia (por ejemplo, cinc/cromia) o catalizadores basados en níquel (por ejemplo, malla de níquel). Un método preferido de llevar a cabo la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 para producir 1234yf es por medio de contacto de CF_3CFXCH_3 con un catalizador metálico, tal como un catalizador basado en cromia (por ejemplo, cinc/cromia).

65

5 Cuando el catalizador usado en la etapa (b) es el mismo que en la etapa (c), (por ejemplo, cuando se usa un catalizador basado en cromia tal como un catalizador de cinc/cromia), las etapas (b) y (c) se pueden llevar a cabo de una manera de "un recipiente", es decir de forma simultánea. Alternativamente, cuando ambas etapas (b) y (c) se llevan a cabo en presencia del mismo catalizador, las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación se pueden llevar a cabo en dos etapas discretas, por ejemplo, usando dos o más reactores o zonas de reacción discretas. Se puede usar cualquier aparato apropiado para las etapas (b) y (c) (por ejemplo, reactor o reactores) como se ha descrito anteriormente con relación a la etapa (a).

10 Cuando se llevan a cabo ambas etapas (b) y (c) en presencia del mismo catalizador, las condiciones de reacción para cada etapa (b) y (c) pueden ser las mismas (por ejemplo, en un proceso de un recipiente) o diferentes. Preferentemente, las condiciones de reacción cuando se llevan a cabo las etapas (b) y (c) en presencia del mismo catalizador pueden estar seleccionadas para ser diferentes para optimizar las reacciones de fluoración y deshidrohalogenación, respectivamente. Esto se explica con más detalle a continuación.

15 Las condiciones preferidas para la etapa de fluoración (b) se han explicado con anterioridad. La etapa de deshidrohalogenación (c) se puede llevar a cabo en la fase de vapor o líquido, preferentemente en fase de vapor. Cuando se lleva a cabo en fase de vapor, normalmente en presencia de un catalizador metálico, tal como un catalizador basado en cromia (por ejemplo, cinc/cromia), la etapa (c) preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 360 °C, tal como de aproximadamente 240 a aproximadamente 340 °C.

20 Actualmente se considera ventajoso usar una presión en la etapa (b) (para favorecer la fluoración) más elevada que en la etapa (c) (para favorecer la deshidrohalogenación). De este modo, la etapa (c) preferentemente se lleva a cabo 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).

30 La etapa de fluoración (b) de la invención preferentemente se lleva a cabo poniendo en contacto 1233xf con HF. La etapa (c) de la invención se puede llevar a cabo en presencia de HF. Por ejemplo, HF residual procedente de la etapa (b) puede estar presente, y/o HF procedente de una corriente de alimentación por separado. Alternativamente, la etapa (c) se puede llevar a cabo en ausencia de HF, por ejemplo tras la separación del compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 de HF antes de la etapa (b), y sin co-alimentación adicional de HF. En determinadas realizaciones, puede resultar deseable usar algo de HF con el fin de evitar y/o retardar la descomposición excesiva de la alimentación orgánica y/o el calentamiento del catalizador en la etapa (c).

35 Cuando se llevan a cabo ambas etapas (b) y (c) en presencia de HF, la relación molar de HF:compuestos orgánicos puede estar seleccionada para que sea diferente en cada etapa con el fin de favorecer la fluoración de la etapa (b) y la deshidrohalogenación de la etapa (c). Por ejemplo, la relación molar de HF:compuestos orgánicos (por ejemplo, el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3) en la etapa (c) preferentemente es 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).

45 Otra forma de disminuir la concentración de HF en la etapa (c) con respecto a la etapa (b) (facilitando de este modo las reacciones de fluoración/deshidrohalogenación en estas etapas) es por medio de adición de un gas diluyente (por ejemplo, nitrógeno) en la etapa (c).

50 Otro método preferido de llevar a cabo la deshidrohalogenación del compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 para producir 1234yf es mediante la puesta en contacto de CF_3CFXCH_3 con una base (deshidrohalogenación mediada con base).

Este proceso de deshidrohalogenación mediado con base de la etapa (c) comprende poner en contacto CF_3CFXCH_3 con una base tal como un hidróxido metálico o amida (preferentemente un hidróxido de metal básico o amida, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalinotérreo o alcalino o amida).

55 A menos que se afirme lo contrario, según se usa en la presente memoria, por la expresión "hidróxido de metal alcalino", los inventores hacen referencia a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados entre hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. Similarmente, por la expresión "amida de metal alcalino", los inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados entre amida de litio, amida de sodio, amida de potasio, amida de rubidio y amida de cesio.

60 A menos que se afirme lo contrario, tal y como se usa en la presente memoria, por la expresión "hidróxido de metal alcalinotérreo", los inventores hacen referencia a una mezcla de compuestos seleccionados entre hidróxido de berilio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. Similarmente, por la expresión "amida de metal alcalinotérreo", los inventores hacen referencia 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.

65

Normalmente, el proceso de deshidrohalogenación mediado por base de la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente -50 a aproximadamente 300 °C. Preferentemente, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 °C, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 °C. La deshidrohalogenación mediada por base se puede llevar a cabo a una presión de 0 a aproximadamente 30 bares.

Por supuesto, la persona experta apreciará que las condiciones preferidas (por ejemplo, temperatura, presión y tiempo de reacción) para llevar a cabo la deshidrohalogenación mediada por base pueden variar dependiendo del número de factores tales como la naturaleza del compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 , la base empleada, y/o la presencia de un catalizador etc.

El proceso de deshidrohalogenación mediada con base de la etapa (c) se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de un disolvente. Si no se usa disolvente alguno, el compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 se puede hacer pasar al interior o sobre una base fundida o base caliente, por ejemplo en un reactor tubular. Si se usa un disolvente, en algunas realizaciones un disolvente preferido es agua, aunque se pueden usar otros muchos disolventes. En algunas realizaciones, los disolventes tales como alcoholes (por ejemplo, propan-1-ol), dioles (tales como etilenglicol) y polioles tales como polietilén glicol (por ejemplo, PEG 200 o PEG 300) pueden resultar preferidos. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación. En realizaciones adicionales, los disolventes procedentes de la clase conocida como disolventes apróticos pueden resultar preferidos. Los ejemplos de dichos disolventes apróticos incluyen diglimes, sulfolano, dimetilformamida (DMF), dioxano, acetonitrilo, hexametilfosforamida (HMPA), dimetil sulfóxido (DMSO) y N-metil-pirrolidona (NMP). El punto de ebullición del disolvente es preferentemente tal que no genera una presión excesiva en condiciones de reacción.

Una base preferida es un hidróxido de metal alcalino seleccionado entre el grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, más preferentemente, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y del modo más preferido hidróxido de potasio.

Otra base preferida 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.

La base está normalmente presente en una cantidad de un 1 a un 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes que conforman la etapa (c). Preferentemente, la base está presente en una cantidad de un 5 a un 30 % en peso.

La relación molar de la base con respecto al compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 es normalmente de 1:20 a 50:1, preferentemente de 1:5 a 20:1, por ejemplo de 1:2 a 10:1.

Como se ha comentado anteriormente, la deshidrohalogenación mediada por base 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 necesidad de un co-disolvente o diluyente. No obstante, se puede usar un co-disolvente o diluyente por ejemplo para modificar la viscosidad del sistema, para actuar como fase preferida para la reacción de los sub-productos, o para aumentar la masa térmica. Los co-disolventes útiles o los diluyentes incluyen los que no son reactivos con o afectan negativamente al equilibrio o la cinética del proceso e incluyen alcoholes tales como metanol y etanol; dioles tales como etilén glicol; éteres tales como éter dietílico, éter dibutílico; 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.

La deshidrogenación mediada con base de la etapa (c) 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 procedentes, por ejemplo, de una fase de agua. Si se usa agua como disolvente, una fase inorgánica o acuosa está presente como consecuencia del hidróxido de metal alcalino y una fase orgánica está presente como resultado del fluorocarburo. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes disimilares. Mientras diversos catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes formas, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención, con la condición de que faciliten la reacción de deshidrohalogenación. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro y normalmente se selecciona entre el grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos y polialquilen glicoles y sus derivados (por ejemplo, sus derivados fluorados).

Se debería usar una cantidad eficaz de catalizador de transferencia de fase con el fin de llevar a cabo la reacción deseada, ejercer influencia en la selectividad de los productos deseados o mejorar el rendimiento; dicha cantidad se puede determinar por medio de experimentación limitada una vez que se han seleccionado los reaccionantes, condiciones de proceso y catalizador de transferencia de fase. Normalmente, la cantidad de catalizador usado con respecto a la cantidad de compuesto de fórmula CF_3CFXCH_3 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 cuales los grupos éter están conectados por medio de enlaces dimetileno. Los éteres corona forman una estructura molecular que se piensa es capaz de recibir o albergar el ión metálico alcalino del hidróxido y, de este modo, facilitar la reacción. Los éteres corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6 (especialmente en combinación con hidróxido de potasio), 15-corona-5 (especialmente en combinación con hidróxido de sodio) y 12-corona-4 (especialmente en combinación con hidróxido de litio).

Los derivados de los éteres corona anteriores también son útiles, 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 la misma finalidad son compuestos que difieren por medio de sustitución de uno o más átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donantes, en particular N o S. Los derivados fluorados de todos los anteriores también se pueden usar.

Los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la deshidrohalogenación mediada por base como catalizadores de transferencia de cadena. Existen agentes de quelación polimacrocíclicos tri dimensionales que se forman por medio de unión de estructuras con puente con cadenas que contienen átomos donantes separados de forma apropiada. Los átomos donantes de los puentes pueden ser todos O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos de donantes mixtos en los cuales las hebras del puente contienen combinaciones de dichos átomos donantes. Los criptandos apropiados incluyen moléculas bicíclicas que son el resultado de cabezas de puente de nitrógeno de unión con cadenas de grupos (-OCH₂CH₂-), por ejemplo como en [2.2.2]criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano, disponible con los nombres comerciales de Kryptand 222 y Kryptofix 222.

Sales de onio que se pueden usar como catalizadores en el proceso mediado por base de la etapa (b) incluyen sales de fosfonio cuaternarias y sales de amonio cuaternarias, que pueden venir representadas por las fórmulas R¹R²R³R⁴P⁺Z⁻ y R¹R²R³R⁴N⁺Z⁻, respectivamente. En estas fórmulas, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ normalmente representan, independientemente, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o un fenilo con sustitución de alquilo C₁₋₁₀), y Z¹ es un haluro u otro contraión apropiado (por ejemplo, hidrógeno sulfato).

Los ejemplos específicos de dichas sales de fosfonio y sales de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible comercialmente con las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrogeno sulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de tetrametilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Se prefiere cloruro de benciltrietilamonio para su uso en condiciones básicas fuertes.

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

Los compuestos de polialquilen glicol útiles como catalizadores de transferencia de fase pueden representarse por medio de la fórmula R⁶O(R⁵O)_mR⁷ en la que R⁵ es un grupo alquilen C₁₋₁₀, cada uno de R⁶ y R⁷ son, independientemente H, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o fenilo con sustitución de alquilo C₁₋₁₀) y m es un número entero de al menos 2. Preferentemente, ambos R⁶ y R⁷ son iguales, por ejemplo pueden ser ambos H.

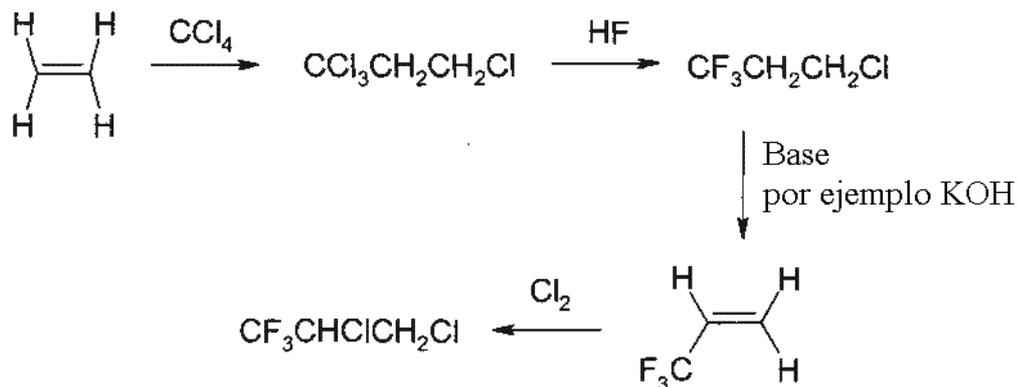
Dichos polialquilen glicoles incluyen dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, pentaetilen glicol, hexaetilen glicol, diisopropilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, tetrapropilen glicol y tetrametilen glicol, éteres de monoalquil glicol tales como éteres de monometilo, monoetilo, monopropilo y monobutilo de dichos glicoles, éteres de dialquilo tales como éter dimetílico de tetraetilen glicol y éter dimetílico de pentaetilen glicol, éteres fenílicos, éteres bencílicos de dichos glicoles, y poli(glicoles de alquilen) tales como poli(glicol de etileno) (peso molecular medio de aproximadamente 300) y polietilen glicol (peso molecular medio de aproximadamente 400) y los éteres dialquílicos (por ejemplo, dimetílico, dipropílico, dibutílico) de dichos polialquilen glicoles.

Las combinaciones de los catalizadores de transferencia de fase a partir de uno de los grupos descritos anteriormente también pueden ser útiles así como sus combinaciones o mezclas de dos o más de un grupo. Los éteres corona y las sales de amonio cuaternario son grupos de catalizadores actualmente preferidos, por ejemplo 18-corona-6 y sus derivados fluorados y cloruro de benciltrietilamonio.

El 243db está comercialmente disponible (por ejemplo, en Apollo Scientific Ltd, Reino Unido). Alternativamente, el 243db también se puede preparar por medio de una ruta de síntesis que parte de materias primas baratas de tetracloruro de carbono (CCl₄) y etileno (véase el esquema de reacción siguiente). Estos dos materiales de partida se pueden someter a formación de telómeros para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. Vol. 70, p 2529, 1048 (también conocido como HCC-250fb, o simplemente 250fb). El 250fb también

puede someterse a fluoración 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 cromo, preferentemente un catalizador de cinc/cromia como se describe en la presente memoria). Las deshidrohalogenación de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (por ejemplo, usando NaOH o KOH) produce 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf). Alternativamente, el 250fb se puede someter a deshidrocloración hasta 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración hasta 1243zf.

El 1243zf se puede halogenar después de forma sencilla, tal como se puede clorar (por ejemplo, con cloro) para producir 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropeno (243db). Este esquema de reacción se resume a continuación (menos la ruta desde 250fb hasta 1243zf por medio de 3,3,3-tricloropropeno).



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

- (i) formar telómeros de etileno y tetracloruro de carbono (CCl₄) para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (250fg);
- (ii) convertir 250fb en 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf);
- (iii) poner en contacto 1243zf con un compuesto de fórmula AB para producir un compuesto de fórmula CF₃CHACH₂B, en la que A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no son ambos H o F;
- (iv) convertir el compuesto de fórmula CF₃CHACH₂B en 1233xf en presencia de un primer catalizador en un primer reactor;
- (v) poner en contacto 1233xf con un agente de fluoración en presencia de un segundo catalizador en un segundo reactor para producir un compuesto de fórmula CF₃CFXCH₃, en la que X = Cl o F; y
- (vi) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula CF₃CFXCH₃ para producir 1234yf.

Las etapas (vi), (v) y (vi) corresponden a las etapas (a), (b) y (c) descritas con anterioridad en la presente memoria. De este modo, la descripción de las etapas (a), (b) y (c) aplica, según sea apropiado, a las etapas (iv), (v) y (vi).

Cada etapa de (i), (ii) y (iii) puede llevarse a cabo de manera ventajosa por lotes o de forma continua. El tiempo de reacción para cada etapa (i), (ii) y (iii) puede variar en un intervalo amplio. No obstante, el tiempo de reacción normalmente está dentro de la región de 0,01 a 100 horas, tal como de 0,1 a 50 horas, por ejemplo de 1 a 20 horas. Cada etapa (i), (ii) y (iii) puede llevarse a cabo de manera independiente en la fase gas o en la fase líquida.

Se puede usar cualquier aparato apropiado como reactor para las etapas (i), (ii) y (iii), tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente de desconexión de vapor-líquido. Preferentemente, el aparato está formado por uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hastelloy o Inconel.

La etapa (i) del proceso anterior normalmente comprende poner en contacto etileno con CCl₄ en la fase de líquido y/o vapor en presencia de un catalizador en las condiciones apropiadas para producir 250fb.

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

Los catalizadores que comprenden peróxido incluyen peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo. Los catalizadores que comprenden hierro incluyen polvo de hierro y haluros férricos/ferrosos (por ejemplo, cloruros). Los catalizadores que comprenden cobre incluyen sales de cobre tales como haluros de cobre (por ejemplo, CuCl₂), sulfato de cobre y/o cianuro de cobre.

Normalmente, los catalizadores que comprenden cobre y hierro se usan con un co-catalizador o ligando. Los co-catalizadores apropiados incluyen trietilortoformato (HC(OEt)₃), ligandos que contienen nitrógeno/fósforo y/o sales de

amonio/fosfonio. Los ligandos preferidos que contienen nitrógeno incluyen aminas (por ejemplo, aminas primarias y secundarias), nitrilos y amidas. Los ligandos que contienen fósforo preferidos incluyen fosfatos, fosfitos (por ejemplo, trifenilfosfito) y fosfinas. Las sales de fosfonio y amonio preferidas incluyen haluros de fosfonio y amonio (por ejemplo, cloruros).

5 El catalizador de la etapa (i) normalmente se usa en una cantidad de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 50 % en moles (por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente un 10 %) basado en la suma molar de CCl_4 y etileno presente. Generalmente se usa un exceso de tetracloruro de carbono sobre etileno. Por ejemplo, la relación de $\text{CCl}_4:\text{C}_2\text{H}_4$ normalmente es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, tal como de
10 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.

15 La temperatura de reacción para la etapa (i) normalmente está 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 reacción para la etapa (i) normalmente está dentro del intervalo de 0 a aproximadamente 40 bares, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 bares.

20 Preferentemente, el 250fb formado en la etapa (i) se purifica y/o aísla antes de la fluoración en la etapa (ii). La purificación se puede lograr por medio de separación del 250fb de cualesquiera otros productos o reactivos por medio de una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases y/o lavado con agua o base acuosa.

25 La conversión de 250fb en 1243zf en la etapa (ii) anterior normalmente implica las sub-etapas de fluoración y la deshidrohalogenación.

30 Por ejemplo, 250fb se puede someter a fluoración 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 1243zf. Se hace referencia a esto en lo sucesivo como ruta (ii1).

Alternativamente, 250fb se puede someter a deshidrocloración para producir 3,3,3-tricloropropeno, seguido de fluoración para producir 1243zf. Se hace referencia a esto en lo sucesivo como ruta (ii2).

35 Cualquiera de ambas rutas (ii1) y (ii2) se puede usar para convertir 250fb en 1243zf, dependiendo de la elección de los reactivos y/o catalizadores. La ruta adoptada y el número de etapas implicadas puede depender de factores tales como las condiciones de reacción y la naturaleza del catalizador empleado (si lo hubiera). Dichos factores se describen con más detalle a continuación.

40 En la ruta (ii1), por ejemplo el 250fb se puede someter a fluoración con HF en presencia de un catalizador para producir 253fb. Se puede usar cualquier catalizador apropiado para la fluoración de HF, tal como compuestos que comprenden aluminio (por ejemplo, catalizadores basados en alúmina) y/o cromo (por ejemplo, catalizadores basados en cromita, especialmente catalizadores de cinc/cromita como se describe en la presente memoria) y/o haluros metálicos tales como cloruros y fluoruros (por ejemplo, TaX_5 , SbX_5 , SnX_4 , TiX_4 , FeCl_3 , NbX_5 , VX_5 , AlX_3 , en las que X = F o Cl) y/o bases que contienen nitrógeno (por ejemplo, aminas y heterociclos que contienen nitrógeno
45 tales como piridina). Los ejemplos de compuestos de catalizador que comprenden aluminio incluyen AlF_3 , opcionalmente mezclado con uno o más compuestos de metal de transición.

50 El 253fb se puede después deshidrohalogenar hasta 1243zf por medio de cualquier método apropiado, por ejemplo por medio de deshidrohalogenación mediada por base (por ejemplo, usando una base que comprende amidas o hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo), térmica o catalizada para carbono/metál (por ejemplo, catalizada por cinc/cromita). La deshidrohalogenación se puede llevar a cabo en presencia o ausencia de HF. Las condiciones de reacción apropiadas para la deshidrohalogenación de 253fb se describen en la presente memoria anteriormente en relación con la etapa de deshidrohalogenación (c) de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$ (en la que X = Cl o F).

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

60 En la ruta (ii2), las reacciones de deshidrocloración y fluoración se pueden llevar a cabo bajo sustancialmente las mismas condiciones de reacción, es decir, en un proceso de un recipiente. De este modo, se pueden poner en contacto 250fb con HF en presencia de un catalizador para producir 1243zf, normalmente por medio de 1,1,1,3-tetrafluoropropano. Los catalizadores apropiados incluyen los descritos anteriormente con relación a la ruta (ii1), en particular catalizadores de cinc/cromita.

65

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

Normalmente, la etapa (ii) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 °C. Por ejemplo, cuando se usa KF o reactivo de Olah (poli(HF)) piridinio, se pueden usar temperaturas de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 °C. Alternativamente, cuando se usa HF, se pueden emplear temperaturas más elevadas, 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 preferida puede variar de aproximadamente 100 a aproximadamente 250 °C, mientras que cuando se emplea un catalizador basado en un compuesto de aluminio, la temperatura preferida puede variar de aproximadamente 200 a aproximadamente 350 °C. Cuando se usa un catalizador de cinc/cromia para la etapa (ii), la temperatura normalmente varía 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) normalmente está 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), si se produce 3,3,3-trifluoropropeno tanto por la ruta (ii1) como por la ruta (ii2). Por ejemplo, cuando se usa HF como agente de fluoración, se puede usar una relación 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.

Preferentemente, el 1243zf formado en la etapa (ii) se purifica y/o aísla antes de la reacción en la etapa (iii). La purificación se puede lograr por medio de separación de 1243zf de cualesquiera otros productos o reactivos por una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases y/o por medio de lavado con agua o una base acuosa.

La etapa (ii) se describe con más detalle al final de la presente memoria descriptiva en una realización adicional indicada para el 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 AB apropiado 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 tanto, 1243zf puede someterse a descloración poniéndolo en contacto con Cl_2 , ClF, ClBr y/o ICl. El cloro (Cl_2) es un agente de cloración preferido. 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 apropiado, 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, Pt o los compuestos o mezclas de los anteriores) o un elemento de grupo principal tal como carbono, silicio o aluminio o compuestos o mezclas de los anteriores. Un grupo preferido de catalizadores de cloración son los que comprenden carbón activado, alúmina y/o óxido de metal de transición. Dichos catalizadores se describen a continuación en relación con la etapa (a).

El carbón activado es actualmente un catalizador preferido para la etapa (iii) ya que, por ejemplo, es barato, eficaz y robusto. El carbón activado se encuentra comercialmente disponible, por ejemplo, en Sutcliffe-Speakman.

La etapa (iii) preferentemente se lleva a cabo en fase de vapor. No obstante, la etapa (iii) también se puede llevar a cabo en fase líquida, por ejemplo, usando el producto 243db como disolvente. El calor de reacción en dicho proceso se puede retirar por medio de ebullición del disolvente/producto 243db.

Normalmente, 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.

Normalmente, la relación molar de 1243zf:compuesto de AB (por ejemplo, Cl₂) 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 CF₃CHACH₂B (por ejemplo 243db) formado en la etapa (iii) puede purificarse y/o aislarse antes de ser usado en la etapa (iv). Por ejemplo, el compuesto de fórmula CF₃CHACH₂B se puede separar (por ejemplo, mediante destilación, condensación y separación de fases, y/o lavado con agua o una base acuosa) del compuesto de fórmula AB y 1243zf en la etapa (iii) y se puede transferir a un recipiente de reacción diferente o zona para llevar a cabo la etapa de deshidrocloración (iv).

De esta forma, las condiciones de reacción (por ejemplo, la temperatura y la presión) usadas en la etapa (iii) y (iv) se pueden optimizar para facilitar las reacciones de halogenación y deshidrocloración, respectivamente. Por ejemplo, se piensa actualmente que resulta óptimo usar condiciones de temperatura elevada y/o presión baja en la etapa de deshidrocloración (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 o en un proceso de un recipiente. Este proceso combinado (denominado en lo sucesivo como proceso (x)) comprende poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con un compuesto de fórmula AB seleccionado entre Cl₂, Br₂, I₂, ClF, ClBr e ICl y HF en presencia de un catalizador de cinc/cromia para producir 1233xf. De este modo, en el proceso (x), el catalizador actúa como catalizador de cloración y como catalizador de deshidrocloración. Cloro (Cl₂), preferentemente en presencia de HF, es un compuesto preferido de fórmula AB en el proceso (x).

En el proceso (x), las condiciones usadas (por ejemplo, temperatura, presión y relación molar de 1243:cloro) se encuentran dentro de los intervalos más amplios explicados en relación con la halogenación de 1243zf del compuesto de fórmula CF₃CHACH₂B (por ejemplo 243db) (es decir, la etapa (iii) solo). No obstante, la cloración/deshidrocloración simultánea en el proceso (x) puede requerir una temperatura más elevada en comparación con la correspondiente halogenación (por ejemplo, cloración) sola definida en la etapa (iii). Por ejemplo, las condiciones de temperatura para el proceso (x) normalmente varían de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 °C, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 350 °C.

Normalmente, se purifica el 1234yf formado en la etapa (c)/(vi). Esto se puede lograr por medio de métodos convencionales, tales como destilación, condensación, separación de fases y/o lavado (por ejemplo, con agua o base acuosa).

En una realización adicional, la presente invención proporciona un proceso para preparar 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), comprendiendo el proceso poner en contacto un compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X O CX₃CH=CH₂ con ácido fluorhídrico (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 CX₃CH=CH₂, al menos un X no es F. A menos que se afirme lo contrario, esto se denomina en lo sucesivo como proceso de preparación de 1243zf (de la invención).

En una realización preferida, el presente proceso se refiere a la reacción de un compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X para producir 1243zf.

El compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X representa cualquier halopropano en el que X = F, Cl, Br o I. En un aspecto preferido, X = F o Cl. Los ejemplos de compuestos de fórmula CX₃CH₂CH₂X incluyen 1,1,1,3-tetracloropropano (CCl₃CH₂CH₂Cl, 250fb), 1,1,3-tricloro-1-fluoropropano (CCl₂FCH₂CH₂Cl), 1,3-dicloro-1,1-difluoropropano (CClF₂CH₂CH₂Cl), 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano (CF₃CH₂CH₂Cl, 253fb) y 1,1,1,3-tetrafluoropropano (CF₃CH₂CH₂F, 254fb).

En un aspecto, el compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X se selecciona entre 250fb, 253fb y 254fb. En una realización preferida, el compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X es 253fb. En una realización preferida, el compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X es 254fb. En una realización particularmente preferida, el compuesto de fórmula CX₃CH₂CH₂X es 250fb.

El compuesto de fórmula CX₃CH=CH₂ 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). Lo ejemplos de compuestos de fórmula CX₃CH=CH₂ incluyen 3,3,3-tricloropropeno (CCl₃CH=CH₂), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno (CCl₂FCH=CH₂) y 3-cloro-3,3-difluoropropeno (CClF₂CH=CH₂). En un aspecto preferido, el compuesto de fórmula CX₃CH=CH₂ representa 3,3,3-tricloropropeno.

Los inventores han encontrado de forma inesperada 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 piensa que los catalizadores de cinc/cromia son más activos que otros catalizadores, tales como los catalizadores basados en cromia. Esto permite que el proceso de preparación de 1243zf se lleve a cabo

usando condiciones menos forzadas (por ejemplo, menor temperatura y/o presión) que la que, por otro lado, sería necesaria.

5 El catalizador de cinc/cromia se puede usar en el proceso de preparación de 1243zf en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 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, un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2X$ o $CX_3CH=CH_2$) y HF.

10 El proceso de preparación 1243zf se puede llevar a cabo en cualquier aparato apropiado, tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente de desconexión de vapor-líquido agitado. Preferentemente, el aparato está formado por uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hatelloy® o Inconel®.

15 El proceso de preparación de 1243zf se puede llevar a cabo por lotes o de forma (semi-)continua. Preferentemente, el proceso de la invención se lleva a cabo de forma continua. Normalmente, el proceso de preparación de 1243zf se lleva a cabo en la fase de vapor.

20 El proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica, sub- o super atmosférica, normalmente de 0 a aproximadamente 30 bares, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares.

25 Normalmente, 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 450 °C, por ejemplo, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C. También se pueden usar temperaturas más bajas en el proceso de la invención, por ejemplo en la conversión de 250fb hasta 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.

30 Normalmente, el proceso de preparación de 1243zf emplea una relación 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 hasta aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 5:1 o 6:1 hasta aproximadamente 20:1 o 30:1.

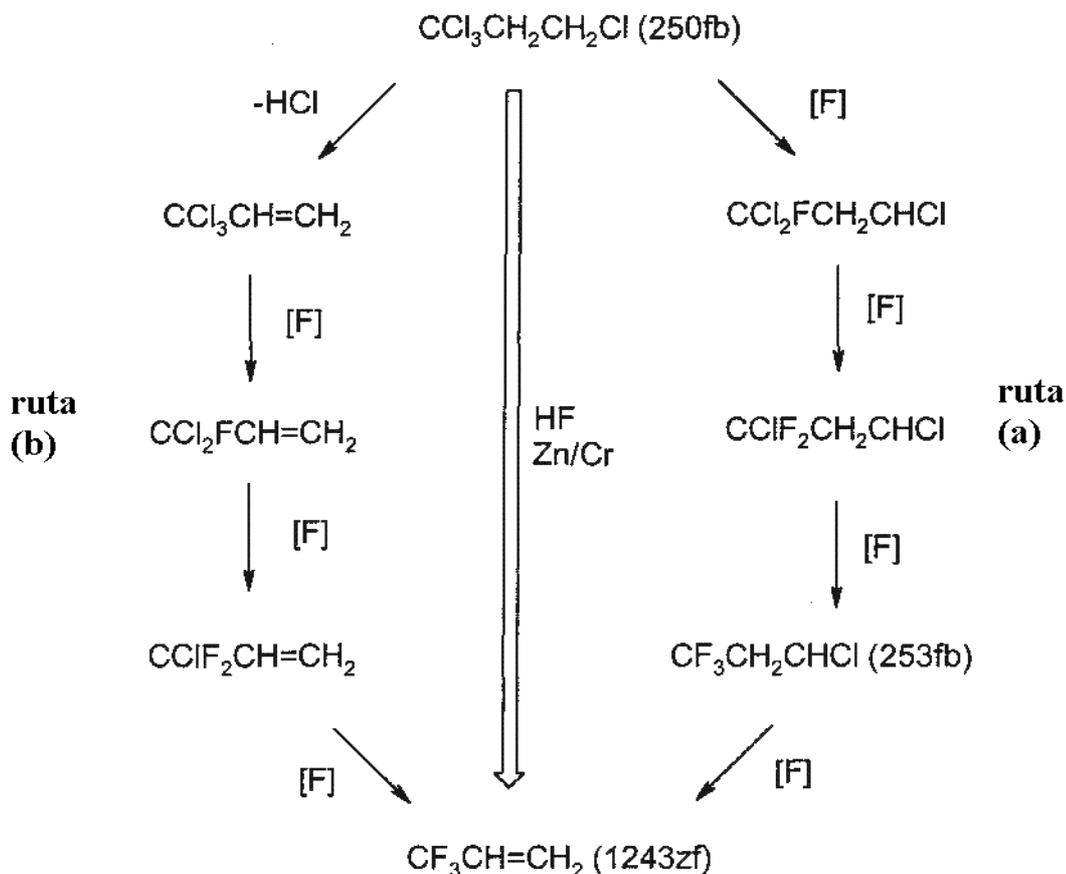
35 El tiempo de reacción para el proceso de preparación de 1243zf generalmente es de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 100 horas, preferentemente de aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 o 20 horas. En un proceso continuo, los tiempos de contacto típicos 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.

40 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 ácido fluorhídrico (HF) en presencia de un catalizador de cinc/cromia.

45 El 250fb se puede adquirir en suministradores comunes de hidrocarburos halogenados, tales como Apollo Scientific, Stockport, Reino Unido. Alternativamente, se puede preparar 250 fb por medio de formación de telómeros de tetracloruro de carbono (CCl₄) y etileno (véase por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. Vol. 70, p 2529, 1948).

50 La conversión de 250fb en 1243zf normalmente implica las etapas de fluoración y deshidrohalogenación.

55 Por ejemplo, el 250fb se puede someter a fluoración para producir un compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2Cl$ (en la que X = Cl o F), como se ilustra en el esquema a continuación. El 1243zf puede producirse por medio de una etapa final de deshidrocloración del compuesto de fórmula $CX_3CH_2CH_2Cl$ en la que X = F. Esto se ilustra a continuación como ruta (a).



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

Cualquiera de ambas rutas (a) y (b) puede ser operativa para convertir 250fb en 1243zf. Por ejemplo, $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CHCl}$ en la ruta (a) se puede someter a deshidrocloración para producir $\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$ en la ruta (b). Se anticipa que algunas de estas reacciones pueden ocurrir espontáneamente si HF y 250fb se mezclan a temperatura elevada, pero la reacción no se lleva hasta completarse en ausencia de un catalizador de cinc/cromia en cualquier escala temporal razonable.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que los catalizadores de cinc/cromia son eficaces para facilitar la conversión de un recipiente de 250fb y HF en 1243zf. En particular, se piensa que la actividad del catalizador permite unas condiciones menos forzadas (por ejemplo, temperaturas más bajas), en comparación con procesos conocidos (fase de vapor) para producir 1243zf, al tiempo que mantiene una excelente conversión de 250fb y selectividad frente a 1243zf.

La invención ahora se ilustra por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Deshidrocloración de 243db a 1233xf con un catalizador de carbón activado a presión atmosférica

Se preparó 243db *in situ* por medio de cloración de 1243zf y sometió a deshidrocloración hasta 1233xf como se explica a continuación. Se introducen 1,1 g de catalizador de carbón activado en un tubo de reactor de Iconel de 1,25 cm (0,5") x 30 cm. El catalizador se secó bajo flujo de nitrógeno (aproximadamente 10 ml/min) a 250 °C durante 2 horas. Los tubos se enfrían después hasta las temperaturas de reacción mostradas en la Tabla 1 a continuación, antes de comenzar los flujos de alimentación, cloro (aproximadamente 2 ml/min) y 1243zf (aproximadamente 6 ml/min). Las muestras de los gases de reacción que abandonan la zona del reactor se tomaron y analizaron por medio de GC y GC-MS (véase la Tabla 1).

Tabla 1: N₂ = 10 ml/min; Cl₂ = 2 ml/min; 1243zf = 6 ml/min

Temperatura °C	Conversión de 1243zf (%)	1243zf (% en moles)	1233 total* (% en moles)	1223xd (% en moles)	243db (% en moles)	1213xa (% en moles)	Menores (% en moles)
100	16,5	83,5	9,8	0,2	5,2	0,0	1,3
125	40,7	59,3	1,8	0,6	37,9	0,0	0,4
150	64,8	35,2	10,8	0,2	52,2	0,0	1,5
175	74,1	25,9	18,8	0,8	47,0	0,6	6,9
200	65,0	35,0	29,6	2,6	20,2	1,8	10,9
250	74,7	25,3	66,4	1,7	3,0	0,1	3,6

* incluye isómeros 1233 CF₃CCI=CH₂ (1233xf) y CF₃CH=CCIH (1233zd)
 1223xd = CF₃CCI=CHCI
 1213xa = CF₃CCI=CCl₂

Ejemplo 2: Cloración de 3.3.3-trifluoropropeno (1243zf) a presión atmosférica

5 Se preparó 243db *in situ* por medio de cloración de 1243zf y sometió a deshidrocloración hasta 1233xf como se explica a continuación. Se introducen 4,0 g de catalizador de carbón activado en un tubo de reactor de Inconel de 1,25 cm (0,5") x 30 cm. El catalizador se secó bajo flujo de nitrógeno (aproximadamente 30 ml/min) a 250 °C durante 1,5 horas. El tubo se enfría después hasta las temperaturas de reacción mostradas en la Tabla siguiente antes de comenzar el nitrógeno de los flujos de alimentación (0 u 8 ml/min), cloro (8 ml/min) y 1243zf (8 ml/min).
 10 de los gases de reacción que abandonan la zona del reactor se tomaron y analizaron por medio de GC y GC-MS

Tabla 2

Flujos de alimentación y condiciones					
1243zf (ml/min)	8	8	8	8	8
Cl ₂ (ml/min)	8	8	8	8	8
N ₂ (ml/min)	8	0	0	0	0
Temperatura del reactor (°C)	150	150	175	185	200
Análisis del gas de descarga del reactor (% en moles)					
1243zf	14,43	5,48	5,04	17,60	22,70
1233xf	28,11	33,49	48,29	61,89	50,94
1233zd	0,43	0,21	0,19	2,09	2,20
1223xd	1,29	0,80	0,87	5,00	7,52
1213xa	0,02	0,02	0,03	0,36	0,75
243db	50,61	55,24	37,66	9,59	9,81
Total Desconocido	5,11	4,76	7,92	3,49	6,08

15 Los resultados de las Tablas 1 y 2 muestran que carbón activado es un catalizador sorprendentemente eficaz para la conversión de 243db en 1233xf.

Ejemplo 3: Deshidrocloración de 243db en 1233xf con catalizador de cinc/cromia

20 Se preparó 243db *in situ* por medio de cloración de 1243zf y sometió a deshidrocloración hasta 1233xf como se explica a continuación. Se introducen 4,0 g de catalizador de cinc/cromia en un tubo de reactor de Inconel de 1,25 cm (0,5") x 30 cm. El catalizador se secó bajo flujo de nitrógeno (50 ml/min) a 250 °C durante 2 horas. Tras el tiempo de secado, se introdujo HF (5-8 ml/min) en la corriente de nitrógeno objeto de fluoración del catalizador. Se elevó la temperatura hasta 380 °C a 40 °C/min y se mantuvo durante 16 horas. Tras 2-3 horas, se detectó la ruptura de HF en el gas de descarga del reactor y se interrumpió el flujo de nitrógeno. Tras este tratamiento, se redujo la
 25 temperatura del reactor hasta las temperaturas indicadas en la Tabla 3 y se hizo pasar una mezcla que comprendía HF (12 ml/min), 1243zf (3,2 ml/min) y cloro (3 ml/min). Las muestras del gas de descarga del reactor se tomaron y se analizaron por medio de GC y GC-MS. Se calibró el GC usando patrones conocidos para determinar los factores de respuesta y se usó un factor de respuesta medio para cuantificar las cantidades desconocidas.

30

Tabla 3: HF = 12 ml/min; 1243zf = 3,2 ml/min; Cl₂ = 3 ml/min.

Temperatura °C	Producto (% en moles)						
	200	220	240	280	300	320	350
1243zf	49,0	54,9	61,8	65,2	65,9	55,8	30,9
1233xf	5,7	12,5	21,1	29,1	30,5	37,7	45,2

1223xd	12,8	9,8	4,5	1,0	0,5	0,4	0,0
243db	32,6	22,6	12,2	2,7	1,4	1,6	4,7
Otros que incluyen 1234yf	0,0	0,2	0,3	1,9	1,6	4,6	19,2

Los resultados de la Tabla 2 muestran que cinc/cromia es un catalizador sorprendentemente eficaz para la conversión de 243db en 1233xf.

5

Ejemplo 4: Preparación de 1234yf/245eb a partir de 243db

Se introdujeron 6 g de un catalizador de Zn/cromia al 5,2 % en dos reactores de Inconel (30 cm x 0,5"). Estos tubos se colocaron después en serie y el catalizador se secó bajo flujo de nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C y 3 bares de presión durante la noche. El catalizador se activó después por medio de tratamiento con una mezcla de 4 ml/min de HF y 80 ml/min de nitrógeno a 300 °C y 3 bares de presión durante un período de 72 horas. Mientras la temperatura fue de 300 °C el flujo de nitrógeno se redujo a cero. Cuando se detectó la ruptura de HF (4 horas), la temperatura se elevó a 380 °C a 25 °C/min y se mantuvo en ese valor durante 7 horas adicionales.

10

Tras la activación, se aumentó la presión hasta 15 bares y se ajustó el primer reactor en 340 °C y el segundo en 100 °C, y se hizo pasar entre ellos una mezcla que consistió 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 por medio de GC-MS, y los resultados se presentan a continuación:

15

20 Conversión de 243db de un 90 %
 Productos: 1233xf (70 %), isómeros 244 incluyendo $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (10 %), 1234yf (1,4 %), 245eb (1,0 %)

Ejemplo 5: Hidrofluoración de 250fb ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) a presión elevada

25 Se introdujeron 6 g de un catalizador de Zn/cromia al 5,2 % en el reactor, formado por un tubo de Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, que fue de carácter esencialmente amorfo, que se trató como se muestra a continuación:

25

En primer lugar se secó el catalizador por medio de calentamiento bajo nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C y 3 bares durante 48 horas. A continuación, se comenzó la pre-fluoración del catalizador introduciendo HF (4 ml/min) en la corriente de nitrógeno y aumentando la temperatura hasta 300 °C durante 16 horas. Durante las últimas 5 horas, el flujo de nitrógeno se redujo de forma estacionaria hasta cero. La temperatura se aumentó después hasta 380 °C a 25 °C/h y se mantuvo a 380 °C durante 7 horas y después se enfrió hasta 250 °C a 25 °C/h.

30

Después, se hizo pasar una mezcla que comprendía 250fb (3 ml/min) y HF (45 ml/min) sobre el catalizador a 15 bares y 200 °C. Se tomaron muestras de los gases que salían del reactor de forma periódica y se analizaron por medio de GC tras hacerlos pasar a través de un lavador alcalino para retirar los gases ácidos. Los únicos productos detectados en los gases de descarga del reactor tras la retirada de los gases ácidos fueron el producto deseado 1243zf (un 91 % en moles, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) y 1,1-difluoro-1,3-dicloropropano (9 % en moles, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$).

35

40 Se piensa que 1,1-difluoro-1,3-dicloropropano podría convertirse en 1243zf por medio de alteración de las condiciones de reacción (por ejemplo, aumentan la temperatura y/o el tiempo de contacto). De esta forma, se podría convertir completamente 250fb en un 100 % de selectividad hasta 1243zf en un paso sencillo.

40

Ejemplo 6: Hidrofluoración de 250fb ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) a presión atmosférica

45 Se introdujeron 2,0 g de un catalizador de Zn sobre cromia al 5,2 % en el reactor, formado por un tubo de Inconel de 30 cm x 0,5 pulgadas, que fue de carácter esencialmente amorfo. El catalizador se secó después bajo nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C durante 3 horas. Se introdujo después HF (20 ml/min) en el flujo de nitrógeno y se comenzó la pre-fluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en los gases de descarga del reactor, se elevó la temperatura del reactor desde 250 °C hasta 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo en ese valor durante 7 horas antes del enfriamiento de nuevo hasta 200 °C a 25 °C/h.

50

55 Se alimentó una mezcla que comprendía 250fb (1 ml/min), HF (25 ml/min) y nitrógeno (30 ml/min) en el reactor a 200 °C durante un total de 15 horas. Se lavaron los gases que salían del reactor con una solución alcalina para retirar los gases ácidos y se analizaron por medio de GC-MS y GC. Las únicas especies identificadas en los gases de descarga del reactor lavado a lo largo de todo el experimento fueron 1243zf.

55

Los Ejemplos 5 y 6 demuestran que la reacción de 250 fb con HF que usa un catalizador de cinc/cromia produce selectivamente 1243zf en condiciones muy suaves.

60

Ejemplo 7: Conversión en fase de vapor de 254fb (CF₃CH₂CH₂F) en 1243zf (CF₃CH=CH₂)

- 5 Se introdujeron 2,0 g de un catalizador de Zn sobre cromia al 5,2 % de carácter esencialmente amorfo en el reactor, formado por un tubo de 30 cm x 0,5 pulgadas. El catalizador se secó después bajo nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C durante 3 horas. Se introdujo después HF (20 ml/min) en el flujo de nitrógeno y se inició la pre-fluoración del catalizador. Cuando se detectó HF en los gases de descarga del reactor, se elevó la temperatura del reactor desde 250 °C hasta 370 °C a 25 °C/h y se mantuvo en ese valor durante 7 horas antes del enfriamiento de nuevo hasta 200 °C a 25 °C/h.
- 10 Las mezclas de HF y 254fb se alimentaron a través del catalizador a diversas temperaturas y relaciones para demostrar la conversión de 254fb en 1243zf. Se usaron los flujos de gas portador de nitrógeno para contribuir al suministro de las alimentaciones al reactor. Se analizaron los gases que salían del reactor por medio de 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 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 HF (ml/min)	27,9	27,9	27,6	34,3	35,3	35,4	35,2	35,6	35,3	0	0
Relación 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 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 (% en moles)	93,3	50,1	14,8	93,3	71,9	17,4	1,5	0,1	0,7	1,3	0,1
ROG* 1243zf (% 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 de gas de descarga del reactor

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

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), comprendiendo el proceso:
- 5 (a) convertir 1,1,1-trifluoro-2-dicloropropano (243db) en 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, 1233xf) en presencia de un primer catalizador en un primer reactor;
- (b) poner en contacto 1233xf con un agente de fluoración en presencia de un segundo catalizador en un segundo reactor, por separado del primer reactor, para producir un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$, en donde X= Cl o F; y
- 10 (c) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$ para producir 1234yf,
- en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de -100 a 400 °C y una presión de 0 a 50 bares.
2. Un proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de -70 a 450 °C y una presión de 0 a 30 bares.
- 15 3. Un proceso de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el primer catalizador y el segundo catalizador se seleccionan entre catalizadores que comprenden carbón activado, catalizadores que comprenden alúmina, catalizadores que comprenden un óxido de un metal de transición, catalizadores de haluro de metal de ácido de Lewis y sus mezclas.
- 20 4. Un proceso de cualquier reivindicación anterior en el que el agente de fluoración es ácido fluorhídrico (HF).
5. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa (b) se lleva a cabo en la fase de vapor, opcionalmente en el que el segundo catalizador comprende carbón activado, alúmina y/o un óxido de un metal de transición.
- 25 6. Un proceso de la reivindicación 5, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 a 390 °C y una presión de 0,1 a 30 bares, preferentemente a una temperatura de 200 a 370 °C y una presión de 1 a 10 bares.
- 30 7. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la etapa (b) se lleva a cabo en la fase líquida, opcionalmente en el que el segundo catalizador es un catalizador de haluro metálico de ácido de Lewis.
8. Un proceso de la reivindicación 7, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de -50 a 250 °C y una presión de 1 a 50 bares, preferentemente a una temperatura de 10 a 150 °C y una presión de 10 a 30 bares.
- 35 9. Un proceso de cualquier reivindicación anterior en el que la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de HF, opcionalmente en el que la relación molar de HF:compuestos orgánicos de la etapa (a) es de 0,01:1 a 50:1, preferentemente de 2:1 a 15:1.
- 40 10. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que la relación molar de HF:compuestos orgánicos en la etapa (b) es de 1:1 a 100:1, preferentemente de 5:1 a 40:1.
11. Un proceso de cualquier reivindicación anterior en el que 1233xf producido en la etapa (a) se purifica antes de hacerlo pasar hasta el segundo reactor en la etapa (b).
- 45 12. Un proceso de cualquier reivindicación anterior en el que la etapa (c) se lleva a cabo por medio de deshidrohalogenación catalizada por metal, opcionalmente en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 400 °C y una presión de 0,01 a 25 bares, preferentemente de 200 a 360 °C y de 1 a 10 bares.
- 50 13. Un proceso de la reivindicación 12, en el que la etapa (c) se lleva a cabo en presencia de HF, opcionalmente en el que la relación molar de HF:compuestos orgánicos en la etapa (c) es de 0,01:1 a 50:1, preferentemente de 2:1 a 15:1.
- 55 14. Un proceso de las reivindicaciones 12 o 13, en el que la etapa (c) se lleva a cabo simultáneamente con la etapa (b).
15. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa (c) se lleva a cabo poniendo en contacto el compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFXCH}_3$ con una base.
- 60 16. Un proceso de la reivindicación 15, en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura de -50 a 300 °C, preferentemente de 20 a 250 °C.
- 65 17. Un proceso de las reivindicaciones 15 o 16, en el que la base se selecciona entre un hidróxido metálico, una amida metálica y sus mezclas, opcionalmente en el que la base es un hidróxido de metal alcalino, preferentemente en el que el hidróxido de metal alcalino se selecciona entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, u

opcionalmente en el que la base es un hidróxido de metal alcalinotérreo, preferentemente en el que el hidróxido de metal alcalinotérreo es hidróxido de calcio.

- 5 18. Un proceso de las reivindicaciones 15, 16 o 17, en el que la etapa (c) se lleva a cabo en un disolvente, preferentemente en el que el disolvente se selecciona entre agua, alcoholes, dioles, polioles, disolventes polares apróticos y sus mezclas, y en el que el proceso se lleva a cabo opcionalmente en presencia de un co-disolvente o un diluyente.
- 10 19. Un proceso de las reivindicaciones 15, 16, 17 o 18 en el que la etapa (c) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, preferentemente en el que el catalizador es un éter corona o una sal de amonio cuaternario.
- 15 20. Un proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa (iii) de poner en contacto 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) con un compuesto de fórmula AB para producir un compuesto de fórmula CF_3CHACH_2B , en donde A y B representan, independientemente, H, F, Cl, Br o I, con la condición de que A y B no sea ambos H o F, preferentemente en donde AB es cloro y CF_3CHACH_2B es 243db.
- 20 21. Un proceso de la reivindicación 20, que comprende la etapa (ii) de convertir 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) en 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf).
22. Un proceso de la reivindicación 21 que comprende la etapa (i) de formar telómeros de etileno y tetracloruro de carbono (CCl_4) para producir el 1,1,1,3-tetracloropropano.