

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 787**

51 Int. Cl.:

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 21/19 (2006.01)

C09K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2007** **E 12178207 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** **EP 2546223**

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

30 Prioridad:

03.01.2006 US 755485 P

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

22.02.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

MERKEL, DANIEL, C.;
TUNG, HSUEH, SUNG;
VAN DER PUY, MICHAEL;
MA, JING, JI;
DUBEY, RAJESH;
LIGHT, BARBARA;
BORTZ, CHERYL;
PHILLIPS, STEVEN, D. y
MUKHOPAHYAY, SUDIP

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 602 787 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir compuestos orgánicos fluorados.

Antecedentes de la invención

(1) Campo de la invención:

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

(2) Descripción de la técnica relacionada:

10 Se ha descrito que los hidrofluorocarbonos (los HFC), en particular hidrofluoroalquenos tales como tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) son eficaces refrigerantes, agentes de extinción de incendios, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes espumantes, agentes formadores de burbujas, dieléctricos gaseosos, portadores de agentes de esterilización, medios de polimerización, fluidos de eliminación de materiales en forma de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos de pulido, agentes secantes de desplazamiento y fluidos de trabajo de ciclos de energía. A diferencia de los clorofluorocarbonos (los CFC) e hidroclorofluorocarbonos (los HCFC), ambos de los
15 cuales dañan potencialmente la capa de ozono terrestre, los HFC no contienen cloro y así no representan amenaza para la capa de ozono.

20 Se conocen diversos métodos para preparar hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.900.874 (Ihara et al.) describe un método para preparar flúor que contiene olefinas poniendo en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. Aunque esto parece ser un procedimiento de rendimiento relativamente alto, para producción a escala comercial la manipulación de gas hidrógeno a alta temperatura plantea difíciles cuestiones relacionadas con la seguridad. También, el coste de producir gas hidrógeno, tal como construir una planta de hidrógeno in situ, puede ser en muchas situaciones prohibitivo.

25 La Patente de EE.UU. N° 2.931.840 (Marquis) describe un método para preparar olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento es un procedimiento de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del material de partida orgánico se convierte en este procedimiento en subproductos no deseados y/o no importantes.

30 Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre. Véase Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Exp 2, pág. 171-174 (1.997). También, la Patente de EE.UU. N° 5.162.594 (Krespan) describe un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefina.

Sumario

Los solicitantes han descubierto un método para producir compuestos orgánicos fluorados que comprende convertir un compuesto de la Fórmula (IAA):

35 $\text{CH}_2=\text{CClCF}_3$ (IAA)

en un compuesto de la Fórmula (IB)

40 $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (IB)

y a continuación convertir dicho compuesto de la Fórmula (IB) en un compuesto de la Fórmula (II) en una fase gas en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador a base de carbono y/o metal, catalizador a base de níquel y catalizador a base de paladio

45 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (II).

Como se usa en la presente memoria y desde el principio hasta el fin, a menos que se indique específicamente de otro modo, el término "convertir" incluye convertir directamente (por ejemplo, en una sola reacción o en esencialmente una serie de condiciones de reacción, un ejemplo de lo cual se describe de ahora en adelante) y convertir indirectamente (por ejemplo, a través de dos o más reacciones o usando más de una sola serie de condiciones de reacción).

Descripción detallada de realizaciones preferidas.

Fluoración del compuesto de la Fórmula (IAA)

El compuesto de la Fórmula (IAA) se somete a la reacción o reacciones de fluoración para producir un compuesto de la Fórmula (IB) (HCFC-244bb).

- La fluoración del compuesto de la Fórmula (IAA) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la Fórmula (IAA) de al menos aproximadamente 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 60%. Además en algunas realizaciones preferidas, la conversión del compuesto de la Fórmula (IAA) comprende hacer reaccionar dicho compuesto en condiciones eficaces para producir HCFC-244bb, a una selectividad de al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente 80% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 85%, alcanzándose selectividades de aproximadamente 90% o mayor en algunas realizaciones.

En general, se considera que la reacción se puede llevar a cabo en modo discontinuo, continuo o una combinación de éstos.

- La reacción comprende una reacción en fase líquida, que es catalítica. Se usan catalizadores de haluro de metal, incluyendo haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de talio, haluros de hierro y combinaciones de dos o más de éstos. Son particularmente preferidos los cloruros de metal y los fluoruros de metal. Ejemplos de catalizadores preferidos en particular de este tipo incluyen SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 y combinaciones de dos o más de éstos.

- Preferiblemente, el recipiente está constituido por materiales que son resistentes a la corrosión tales como revestimientos de Hastelloy, Inconel, Monel y/o de fluoropolímeros.

Preferiblemente, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo un lecho catalítico fijado o fluido, empaquetado con un catalizador de fluoración adecuado, con medios adecuados para asegurar que se mantiene la mezcla de reacción dentro de aproximadamente el intervalo de temperatura de reacción deseado.

- Así, se considera que la etapa de reacción de fluoración se puede llevar a cabo usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las explicaciones completas contenidas en el mismo.

- En general, también se considera que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción para la reacción de fluoración, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superatmosférica, atmosférica o a vacío, y en algunas realizaciones preferidas es de aproximadamente 7 a aproximadamente 1.379 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 200 psia), más preferiblemente en algunas realizaciones de aproximadamente 7 a aproximadamente 827 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 120 psia).

En algunas realizaciones, se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la otra alimentación o alimentaciones del reactor.

- Se considera que la cantidad de catalizador usada variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización.

Deshidrohalogenación de la Fórmula (IB)

- Una etapa de reacción de acuerdo con la presente invención se describe por esas reacciones en las cuales el compuesto de la Fórmula (IB) se deshidrohalogena para producir un compuesto de la Fórmula (II). En algunas realizaciones preferidas, la corriente que contiene el compuesto de la Fórmula (IB) se precalienta a una temperatura de desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente aproximadamente 350°C y se introduce en un recipiente de reacción, que se mantiene a aproximadamente la temperatura deseada, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 700°C, más preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 700°C, más preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 450°C y más preferiblemente en algunas realizaciones de aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C.

Preferiblemente, el recipiente está constituido por materiales que son resistentes a la corrosión tales como

revestimientos de Hastelloy, Inconel, Monel y/o de fluoropolímeros. Preferiblemente, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo un lecho catalítico fijado o fluido, empaquetado con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con medios adecuados para calentar la mezcla de reacción a aproximadamente la temperatura de reacción deseada.

- 5 Así, se considera que la etapa de la reacción de deshidrohalogenación se puede llevar a cabo usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones de procedimiento a la vista de las explicaciones totales contenidas en el mismo. Esta etapa de la reacción comprende una reacción en fase gas, en presencia de catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador a base de carbono y/o metal, preferiblemente carbón activado, un catalizador a base de níquel (tal como malla de Ni) y combinaciones de éstos. Se pueden usar otros catalizadores y soportes catalíticos, incluyendo paladio sobre carbono, catalizador a base de paladio (incluyendo paladio sobre óxidos de aluminio) y se espera que se puedan usar muchos otros catalizadores dependiendo de los requerimientos de las realizaciones particulares a la vista de las explicaciones contenidas en el mismo. Por supuesto, se pueden usar juntos dos o más de cualesquiera de estos catalizadores u otros catalizadores no mencionados en este documento.
- 10
- 15 Se puede realizar la reacción de deshidrohalogenación en fase gas, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de un compuesto de la Fórmula (IB) en un recipiente de reacción o reactor adecuado. Preferiblemente, el recipiente está constituido por materiales que son resistentes a la corrosión, tales como los revestimientos de Hastelloy, Inconel, Monel y/o de fluoropolímeros. Preferiblemente, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo un lecho catalítico fijado o fluido, empaquetado con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con medios adecuados para calentar la mezcla de reacción a aproximadamente la temperatura de reacción deseada.
- 20

Aunque se considera que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, se prefiere en general que la temperatura de la reacción para la etapa de deshidrohalogenación sea de aproximadamente 200°C a aproximadamente 800°C, más preferiblemente de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 400°C a aproximadamente 500°C, y más preferiblemente en algunas realizaciones de aproximadamente 300°C a aproximadamente 500°C.

25

En general también se considera que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción más deseado. La presión de la reacción puede ser, por ejemplo, superatmosférica, atmosférica o a vacío y en algunas realizaciones preferidas es de aproximadamente 7 a aproximadamente 1.379 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 200 psia) e incluso más preferiblemente en algunas realizaciones de aproximadamente 7 a aproximadamente 827 kPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 120 psia).

30

En algunas realizaciones, se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la otra alimentación o alimentaciones del reactor. Cuando se usa un diluyente, se prefiere en general que el compuesto de la Fórmula (IB) comprenda de aproximadamente 50% a más de 99% en peso basado en el peso combinado de diluyente y compuesto de la Fórmula (IB).

35

Se considera que la cantidad de catalizador usada variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización.

Preferiblemente en dichas realizaciones de deshidrofluoración como se describe en esta sección, la conversión del compuesto de la Fórmula (IB) es al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75%, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. Preferiblemente en dichas realizaciones, la selectividad para el compuesto de la Fórmula (II), preferiblemente HFO-1234yf, es al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 70% y más preferiblemente al menos aproximadamente 80%.

40

Ejemplos

45 Se proporcionan características adicionales de la presente invención en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

(Ejemplo de Referencia)

Transformación catalizada selectiva de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HFO-1233xf) en fase gas.

50 Se cargó un reactor de fase gas de tubería Monel de 56 cm (22 pulg) de largo y 1,27 cm (1/2 pulg) de diámetro con aproximadamente 120 cm^3 de un catalizador o una mezcla de dos catalizadores. En el caso de una mezcla, se mantiene catalizador de Cr_2O_3 en la zona del fondo del reactor a una temperatura constante de aproximadamente 270°C-500°C y el otro catalizador, tal como FeCl_3/C , se mantiene en la zona media y la superior del reactor a una temperatura constante de aproximadamente 120°C - 220°C. Se monta el reactor en el interior de un calentador con

tres zonas (superior, media y fondo). La temperatura del reactor se lee mediante termopares de 5 puntos hechos a medida en el interior del medio del reactor. El fondo del reactor se conecta a un precalentador, que se mantiene a 300 °C por calentamiento eléctrico. Se alimenta el HF líquido de un cilindro al precalentador a través de una válvula de aguja, medidor de caudal másico líquido y una válvula de control de investigación a un caudal constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 gramos por hora (g/h). El cilindro de HF se mantiene a una presión constante de 412 kPa (45 psig) por aplicación de una presión de gas N₂ anhidro a la cámara superior del cilindro. Se alimentan aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 g/h de CCl₂=CClCH₂Cl como un líquido a través de un tubo de inmersión de un cilindro a aproximadamente 412 kPa (45 psig) de presión de N₂. El compuesto orgánico fluye desde el tubo de inmersión al precalentador (mantenido a aproximadamente 250 °C) a través de una válvula de aguja, medidor de caudal másico de líquido y una válvula de control de investigación a un caudal constante de 1-1.000 g/h. El compuesto orgánico se alimenta también como un gas al tiempo que se calienta el cilindro que contiene compuestos orgánicos a aproximadamente 220 °C. El gas que sale del cilindro se hace pasar a través de una válvula de aguja y un controlador de flujo másico al precalentador. La tubería de compuestos orgánicos del cilindro al precalentador se mantiene a aproximadamente 200 °C por envoltura con elementos de calentamiento con cable calefactor y de calentamiento eléctrico a temperatura constante. Todos los cilindros de alimentación se montan en escalas para controlar su peso por diferencia. Los catalizadores se secan a la temperatura de la reacción durante un periodo de aproximadamente 8 horas y después se pretratan con aproximadamente 50 g/h de HF a presión atmosférica durante un periodo de aproximadamente 6 horas y después a presión de HF de 446 kPa (50 psig) durante otro periodo de aproximadamente 6 horas antes de ponerlos en contacto con alimentación orgánica que contiene CCl₂=CClCH₂Cl. Las reacciones se realizan a una presión del reactor constante de aproximadamente 101 a aproximadamente 1.136 kPa (aproximadamente 0 a aproximadamente 150 psig) controlando el flujo de los gases de salida del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Se analizan los gases que salen del reactor mediante GC online y GC/MS conectada por una disposición de válvulas de cajas calientes para evitar la condensación. La conversión de CCl₂=CClCH₂Cl es aproximadamente 70 a aproximadamente 100% y la selectividad a 1233xf es aproximadamente 80% a aproximadamente 95%, respectivamente. El producto se recoge haciendo fluir los gases de salida del reactor a través de una disolución depuradora que comprende aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 60 % en peso de KOH en agua y atrapando después los gases de salida del depurador en un cilindro mantenido en nieve carbónica o N₂ líquido. El producto, 1233xf se aísla después sustancialmente por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 1.

30 Tabla 1: Transformación de CCl₂=CClCH₂Cl a CF₃CCl=CH₂ (CCl₂=CClCH₂Cl + 3HF → CF₃CCl=CH₂ + 3HCl)

#	Catalizador	T, °C	Caudal de HF, g/h	Caudal de CCl ₂ =CClCH ₂ Cl, g/h	% Conv de CCl ₂ =CClCH ₂ Cl	% Sel a 1233xf
1	Cr ₂ O ₃ al 10% v/v – FeCl ₃ /C al 90% v/v	350/150	50	12	79	81
2	Cr ₂ O ₃ al 20% v/v – FeCl ₃ /C al 80% v/v	350/150	50	12	83	86
3	30% v/v Cr ₂ O ₃ -70% v/v FeCl ₃ /C	350/150	50	12	89	96
4	Cr ₂ O ₃ al 30% v/v – FeCl ₃ /C al 70% v/v	350/150	70	12	79	93
5	Cr ₂ O ₃ al 30% v/v – FeCl ₃ /C al 70% v/v	345/170	50	25	85	90
6	Cr ₂ O ₃	350	50	20	90	93
7	FeCl ₃ /C	150	50	20	74	39
8	SbCl ₅ /C	150	50	20	81	52

Condiciones de reacción: Catalizador usado (total) 120 cm³, presión, 122 kPa (1,5 psig);

Ejemplos 2A y 2B

Fluoración catalítica de fase líquida de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) con HF a $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (244bb).

Ejemplo 2A

Se cargaron aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de 1233xf y aproximadamente 75 gramos de SbCl_5 en un autoclave de 1 l. Se agitó la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 4.376 kPa (620 psig) de presión. Después de la reacción, se enfrió al reactor a aproximadamente 0 °C y se añadieron después lentamente aproximadamente 300 ml de agua al autoclave durante un periodo de aproximadamente 45 min. Después de adición completa de agua con agitación, se enfrió el reactor a temperatura ambiente y después se transfirieron los gases de la cámara superior a otro cilindro de recogida. El rendimiento de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ fue aproximadamente 90% a un nivel de conversión de 1233xf de aproximadamente 98%. Los otros subproductos principales fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (2%) y un isómero no identificado de un compuesto C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (8%).

Ejemplo 2B

Se cargaron aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de 1233xf y aproximadamente 75 gramos de SbCl_5 en un autoclave de 1 l. Se agitó la mezcla de reacción a 80 °C durante aproximadamente 3 horas a aproximadamente 4.411 kPa (625 psig) de presión. Después de la reacción, se enfrió el reactor a aproximadamente 45 °C y después se hizo pasar la mezcla de gases de la cámara superior a través de una columna empaquetada con KF, NaF o Al_2O_3 (350 g) bien seco a aproximadamente 80 °C para eliminar HF de la corriente de gases. Los gases que salen de la columna se recogen en un cilindro mantenido en un baño de nieve carbónica (-70 °C). El rendimiento de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ fue 87% a un nivel de conversión de 1233xf de 93%. Los otros subproductos principales fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (1%) y un isómero no identificado de un compuesto C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (7%). El producto, $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ fue aislado por destilación con 98% de pureza.

Ejemplo 3 (Ejemplo de Referencia)

Fluoración catalítica en fase gas de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf) con HF a $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (244bb).

Se cargó un reactor de fase gas de tubo Monel de 56 cm (22 pulg.), 1,27 cm (1/2 pulg.) de diámetro con aproximadamente 120 cm³ de un catalizador. Se montó el reactor en el interior de un calentador con tres zonas (superior, media y fondo). Se leyó la temperatura del reactor mediante un termopar de 5 puntos hecho a medida mantenido en el interior medio del reactor. Se conectó la entrada del reactor a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente 300 °C mediante calentamiento eléctrico. Se alimentó compuesto orgánico (1233xf) de un cilindro mantenido a 70 °C a través de un regulador, válvula de aguja y un medidor de flujo másico de gases. La tubería de compuesto orgánico al precalentador se calentó con un cable calefactor y se mantuvo a una temperatura constante de aproximadamente 73 °C por calentamiento eléctrico para evitar condensación. Se usó N_2 como diluyente en algunos casos y se alimentó de un cilindro a través de un regulador y un controlador de flujo másico al precalentador. Todos los cilindros de alimentación se montaron en escala para controlar su peso por diferencia. Las reacciones se realizaron a una presión del reactor constante de desde aproximadamente 101 a aproximadamente 791 kPa (aproximadamente 0 a aproximadamente 100 psig) controlando el flujo de gases de salida del reactor por otra válvula de control de investigación. Se analizaron las mezclas de gases que salían del reactor mediante GC on line y GC/MS conectada por disposiciones de válvulas de cajas calientes para evitar la condensación. La conversión de 1233xf fue de aproximadamente 50% a aproximadamente 65% y la selectividad a isómero 244bb ($\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$) fue de aproximadamente 90% a aproximadamente 93% dependiendo de las condiciones de reacción usando 120 cm³ de SbCl_5/C al 50 % en peso como el catalizador a aproximadamente 65 °C a aproximadamente -85 °C con un caudal de HF de aproximadamente 50 g/h y caudal orgánico de aproximadamente 15 g/h. No se observó $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ en las condiciones de reacción. Se pretrató el catalizador al principio con 50 g/h de HF y aproximadamente 65 °C durante aproximadamente 2 horas y después con aproximadamente 50 g/h de HF y aproximadamente 200 cm³ estándar /min de Cl_2 a aproximadamente 65 °C durante aproximadamente 4 horas. Después de pre-tratamiento, se hacen fluir aproximadamente 50 cm³ estándar /min de N_2 durante un periodo de aproximadamente 40 minutos por el lecho catalítico para barrer el cloro libre de la superficie del catalizador previamente a interactuar con la alimentación orgánica (1233xf). El pretratamiento se considera importante para muchas realizaciones de la invención. Se recogieron los productos haciendo fluir los gases de salida del reactor por una disolución depuradora de KOH acuosa al 20-60 % en peso y atrapando después los gases de salida de la depuradora en un cilindro mantenido en nieve carbónica o N_2 líquido. Se aislaron después los productos por destilación. Se usaron aproximadamente 50 % en peso de SbCl_5/C , aproximadamente 3 a aproximadamente 6 % en peso de FeCl_3/C , 20 % en peso de SnCl_4/C y aproximadamente 23 % en peso de TiCl_4/C , usando 4 clases diferentes de carbono activado tales como Shiro saga, Calgon, Norit y Aldrich como el catalizador a de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 °C. Entre todos los catalizadores usados para esta reacción, se encontró que SbCl_5/C tratado previamente con Cl_2 y HF se prefería en general en términos de actividad. Los resultados usando SbCl_5 como el catalizador se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Transformación en fase gas catalizada de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ a $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$

#	Cat	T, °C	Conv. de CF ₃ CCI=CH ₂ (1233xf)	Sel. para CF ₃ CFCICH ₃
1	SbCl ₅ /C al 10 % en peso	60	15	100
2	SbCl ₅ /C al 20 % en peso	60	21	98
3	SbCl ₅ /C al 30 % en peso	60	32	98
4	SbCl ₅ /C al 50 % en peso	60	55	97
5	SbCl ₅ /C al 50 % en peso	80	62	93
6	SbCl ₅ /C al 50 % en peso	100	56	87
7	SbCl ₅ /C al 60 % en peso	60	59	91
8	SbCl ₅ / Carbono activado NORIT RFC 3 al 50 % en peso	60	34	92
9	SbCl ₅ / Carbono activado Shiro Saga al 50 % en peso	60	56	96
10	SbCl ₅ / Carbono activado Aldrich al 50 % en peso	60	57	94

Condiciones de reacción: se usó flujo de 1233xf, 150 cm³ estándar /min; flujo de HF 50 g/h; presión 119 a 138 kPa (2,5-5,3 psig); en carbono activado Calgon 1-5 reacciones como el soporte de catalizador; catalizador, 120 cm³. Todos los catalizadores fueron tratados previamente con Cl₂ y HF previamente a puesta en contacto con 1233xf.

Ejemplo 4

5 Conversión de CF₃CFCICH₃ a CF₃CF=CH₂ en fase gas.

Se cargó un reactor de fase gas de tubo Monel de 56 cm (22 pulg.), 1,27 cm (1/2 pulg.) de diámetro con 120 cm³ de catalizador. Se montó el reactor en el interior de un calentador con tres zonas (superior, media y fondo). Se leyó la temperatura del reactor mediante termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el interior medio del reactor. La entrada del reactor estaba conectada a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente 300°C mediante calentamiento eléctrico. Se alimentó compuesto orgánico (CF₃CFCICH₃) de un cilindro mantenido a aproximadamente 65°C por un regulador, válvula de aguja y un medidor de flujo másico de gas. La tubería de compuestos orgánicos al precalentador se calentó con cable calefactor y se mantuvo a una temperatura constante de desde aproximadamente 65 °C a aproximadamente 70 °C por calentamiento eléctrico para evitar la condensación. El cilindro de alimentación se montó en escala para controlar su peso por diferencia. Las reacciones se realizaron a una presión del reactor constante de desde aproximadamente 101 a aproximadamente 791 kPa (aproximadamente 0 a aproximadamente 100 psig) controlando el flujo de los gases de salida del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Se analizó la mezcla de gases que salía del reactor mediante GC online y GC/MS conectada por una disposición de válvulas de cajas calientes para evitar la condensación. La conversión de CF₃CFCICH₃ fue casi 98% y la selectividad para HFO-1234yf fue aproximadamente 69% a aproximadamente 86%, dependiendo de las condiciones de reacción. Los productos se recogieron haciendo fluir los gases de salida del reactor a través de una disolución depuradora de KOH en agua al aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 60 % en peso y atrapando después los gases de salida del depurador en un cilindro mantenido en nieve carbónica o N₂ líquido. Los productos se aislaron después por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 3.

25 Tabla 3: Transformación catalizada de CF₃CFCICH₃ a HFO-1234yf.

#	Cat	T, °C	Caudal, CF ₃ CFCICH ₃ (isómero 244bb) cm ³ estándar /min	Conversión de 244bb	1234yf (% Sel.)
1	A	400	150	100	46

#	Cat	T, °C	Caudal, CF ₃ CFCICH ₃ (isómero 244bb) cm ³ estándar /min	Conversión de 244bb	1234yf (% Sel.)
2	B	400	150	96	63
3	C	400	100	100	64
4	D	400	100	99	93
5	D	400	150	92	89
6	E	400	100	96	56
7	F	400	100	87	51
8	G	400	100	100	37

Condiciones de reacción: presión, 119 a 138 kPa (2,5-5,3 psig); catalizador, 100 cm³, A es RFC 3 NORIT; B es carbono activado Shiro-Saga; C es carbono activado Aldrich; D es carbono activado Calgon; carbono activado; E es Pd/C al 0,5 % en peso; F es Pt/C al 0,5 % en peso; G es malla de Ni; Temperatura del cilindro orgánico -65°C; CF₃CFCICH₃ (244bb) tubería al precalentador -60°C; Precalentador, 350°C; P-136 kPa (5 psig).

Ejemplo 5 (Ejemplo de Referencia)

Transformación catalizada selectiva de CCl₃CCl=CH₂ a CF₃CCl=CH₂ (HFO-1233xf) en fase gaseosa.

Se cargó un reactor de fase gas de tubería Monel de 56 cm (22 pulg.) de largo y 1,27 cm (1/2 pulg.) de diámetro con 120 cm³ de un catalizador o una mezcla de dos catalizadores. En el caso de una mezcla, se mantiene catalizador de Cr₂O₃ en la zona del fondo del reactor a una temperatura sustancialmente constante de desde aproximadamente 270°C a aproximadamente 500°C y el otro catalizador, tal como FeCl₃/C, se mantiene en la zona media y la superior del reactor a una temperatura sustancialmente constante de desde aproximadamente 120°C a aproximadamente 220°C. Se montó el reactor en el interior de un calentador con tres zonas (superior, media y fondo). La temperatura del reactor se leyó mediante termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el interior del reactor. El fondo del reactor se conectó a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente 300 °C por calentamiento eléctrico. Se alimentó el HF líquido de un cilindro al precalentador a través de una válvula de aguja, medidor de caudal másico líquido y una válvula de control de investigación a un caudal sustancialmente constante de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 g/h. El cilindro de HF se mantuvo a una presión sustancialmente constante de aproximadamente 412 kPa (45 psig) por aplicación de una presión de gas N₂ anhidro a la cámara superior del cilindro. Se alimentó un caudal de alimentación de desde aproximadamente 10 g/h a aproximadamente 1.000 g/h de CCl₃CCl=CH₂ como un líquido a través de un tubo de inmersión de un cilindro a aproximadamente 412 kPa (45 psig) de presión de N₂. El compuesto orgánico fluyó desde el tubo de inmersión al precalentador (mantenido a aproximadamente 250 °C) a través de una válvula de aguja, medidor de caudal másico de líquido y una válvula de control de investigación a un caudal sustancialmente constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 g/h. El compuesto orgánico se alimentó también como un gas al tiempo que se calentaba el cilindro que contenía compuesto orgánico a aproximadamente 220 °C. El efluente de gas del cilindro se hizo pasar a través de una válvula de aguja y un controlador de flujo másico al precalentador. La tubería de compuestos orgánicos del cilindro al precalentador se mantuvo a aproximadamente 200 °C por envoltura con elementos de calentamiento con cable calefactor y de calentamiento eléctrico a temperatura constante. Todos los cilindros de alimentación se montaron en escala para controlar su peso por diferencia. Los catalizadores se secaron a la temperatura de la reacción durante un periodo de aproximadamente 8 horas y después se pretrataron con aproximadamente 50 g/h de HF a presión atmosférica durante un periodo de 6 horas y después a presión de HF de aproximadamente 446 kPa (50 psig) durante un periodo de 6 horas antes de puesta en contacto con alimentación orgánica, CCl₃CCl=CH₂. Las reacciones se realizaron a una presión del reactor sustancialmente constante que oscila de aproximadamente 101 a aproximadamente 1.136 kPa (aproximadamente 0 a aproximadamente 150 psig) controlando el flujo de los gases de salida del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Se analizaron los gases que salían del reactor mediante GC online y GC/MS conectada por disposiciones de válvulas de cajas calientes para evitar la condensación. La conversión de CCl₃CCl=CH₂ estuvo en un intervalo de desde aproximadamente 90% a aproximadamente 100% y la selectividad a CF₃CCl=CH₂ (1233xf) fue aproximadamente 79%. El efluente contenido en la adición de HFO-1243zf en una cantidad de aproximadamente 7,7%, isómero 1232 en una cantidad de aproximadamente 1,3% y 1223 en una cantidad de aproximadamente 0,8% y un subproducto no identificado. Se

recogió el producto haciendo fluir los gases de salida del reactor a través de una disolución depuradora de KOH ac., al 20-60 % en peso y atrapando después los gases de salida del depurador en un cilindro mantenido en nieve carbónica o N₂ líquido. El producto, 1233xf se aisló sustancialmente después por destilación. Usando sólo catalizador de Cr₂O₃, se consiguió una selectividad de aproximadamente 68% para 1233xf a un nivel de conversión de aproximadamente 79%.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir compuestos orgánicos fluorados que comprende convertir un compuesto de la fórmula (IAA) en una fase líquida en presencia de un catalizador de haluro de metal

5 $\text{CH}_2=\text{CClCF}_3$ (IAA)

en un compuesto de la fórmula (IB)

10 $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (IB)

y a continuación convertir dicho compuesto de la fórmula (IB) en un compuesto de la fórmula (II) en una fase gas en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador a base de carbono y/o metal, catalizador a base de níquel y catalizador a base de paladio

15 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (II).

2. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de haluro de metal se selecciona entre haluro de antimonio, haluro de estaño, haluro de talio, haluro de hierro y combinaciones de dos o más de estos.

20

3. El método según se reivindica en la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es carbono activado, paladio sobre óxido de aluminio o malla de Ni, paladio sobre carbono.