

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 242**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20	(2006.01)
C07C 19/01	(2006.01)
C07C 17/04	(2006.01)
C07C 17/087	(2006.01)
C07C 17/21	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)
C07C 19/10	(2006.01)
C07C 21/18	(2006.01)
C07C 21/073	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2008 PCT/US2008/072054**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09018561**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2008 E 08826780 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2170787**

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

30 Prioridad:

02.08.2007 US 953528 P
01.08.2008 US 185042

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JOHNSON, ROBERT C.;
TUNG, HSUEH SUNG y
MERKEL, DANIEL C.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 605 242 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 con un flúor en un carbono no terminal, insaturado.

(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, productos extintores, medios de transferencia de calor, propelentes, espumantes, agentes formadores de burbujas, dieléctricos gaseosos, portadores esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de materiales particulados, fluidos portadores, agentes abrasivos de pulido, agentes secantes de desplazamiento y fluidos de operación de ciclos de energía. A diferencia de los clorofluorocarbonos (los CFC) e hidroclorofluorocarbonos (los HCFC), que dañan potencialmente la capa de ozono terrestre, los HFC no contienen cloro y, así, no son una amenaza para la capa de ozono.

15 Se conocen varios métodos para preparar hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.900.874 (Ihara, et. al) describe un método para preparar olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. Aunque esto parece que es un procedimiento de rendimiento relativamente alto, la manipulación comercial de gas hidrógeno a alta temperatura no es, en general, segura. También, el coste de producir gas hidrógeno, tal como la construcción de planta de hidrógeno in situ, puede ser, en muchas situaciones, prohibitiva.

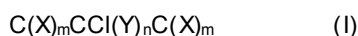
20 La Patente de EE.UU. N° 2.931.840 (Marquis) describe un método para preparar olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento produce un rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande de subproductos no deseados y/o poco importantes.

25 Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoro de azufre. Véase Banks, et al., *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 82, Ed. 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 polifluoroolefínico.

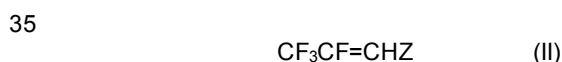
La patente internacional WO 2007/079431 describe métodos para producir compuestos orgánicos fluorados.

Sumario de la invención

- 30 Un aspecto de la invención implica métodos para producir 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf). Este aspecto de la invención se refiere a métodos que comprenden convertir al menos un compuesto de Fórmula (I):



en al menos un compuesto de Fórmula (II)



donde Z es H y

- 40 el compuesto de fórmula I es $CCl_2=CClCH_2Cl$ o 1,1,1,2,3-pentacloropropano. Como se usa en la presente memoria y por toda la memoria descriptiva, 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) y convertir indirectamente (por ejemplo, por dos o más reacciones o usando más de una sola serie de condiciones de reacción).

- 45 La etapa de conversión comprende exponer primero el compuesto de Fórmula (I), que es $CCl_2=CClCH_2Cl$ o 1,1,1,2,3-pentacloropropano a una o más series de condiciones de reacción, pero preferiblemente una sustancialmente única serie de condiciones de reacción, eficaces para producir al menos un clorofluoropropano según la Fórmula (IB):



- 50 y exponer después el compuesto de Fórmula (IB) a una o más series de condiciones de reacción, pero preferiblemente una sustancialmente única serie de condiciones de reacción, eficaces para producir un compuesto

de Fórmula (II), que es HFO-1234yf.

Como se usa en la presente memoria, el término "sustancialmente única serie de condiciones de reacción" significa que la reacción se controla para que corresponda que esté dentro de una serie de parámetros de reacción que se consideraría ordinariamente que es una operación de una sola fase o unidad. Como apreciarán los expertos en la materia, tales condiciones permiten un grado de variabilidad del diseño en cada uno de los parámetros del procedimiento relevantes para la etapa de conversión.

La etapa de conversión preferida de la presente invención se realiza preferiblemente en condiciones, incluyendo el uso de una o más reacciones, eficaces para proporcionar una conversión completa de la Fórmula (I) de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. En algunas realizaciones preferidas, la conversión completa de Fórmula (I) es al menos aproximadamente 95% y más preferiblemente al menos aproximadamente 97%. Además, en algunas realizaciones preferidas, la etapa de convertir el compuesto de Fórmula (I) para producir un compuesto de Fórmula (II) se realiza en condiciones eficaces para proporcionar un rendimiento de Fórmula (II) completa de al menos aproximadamente 75%, más preferiblemente al menos aproximadamente 85% y más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. En algunas realizaciones preferidas se consigue un rendimiento completo de aproximadamente 95% o mayor.

En las realizaciones preferidas en las que la etapa de conversión comprende exponer un compuesto de Fórmula (I), que es $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ o 1,1,1,2,3-pentacloropropano, a una o más series de condiciones de reacción eficaces para producir al menos un clorofluoropropano según la Fórmula (IB), dicha etapa de exposición comprende preferiblemente exponer el compuesto de Fórmula (I) a una o más series de condiciones de reacción, pero preferiblemente sustancialmente a una única serie de condiciones de reacción, eficaces para proporcionar una conversión completa de Fórmula (I) de al menos aproximadamente 75% y más preferiblemente al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente al menos aproximadamente 97%, siendo tales condiciones también preferiblemente eficaces para proporcionar un rendimiento de selectividad de la Fórmula (IB) de al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 15% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 20%.

Un aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC244bb) que comprende hacer reaccionar un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con un agente de fluoración, que es fluoruro de hidrógeno, en un recipiente de reacción de fase líquida en presencia de un catalizador de fluoración de fase líquida.

Otro aspecto de la invención proporciona un procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende (i) hacer reaccionar, preferiblemente en un procedimiento continuo, al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,1,2,3-pentadoropropano (HCC-240db) con un agente de fluoración, que es fluoruro de hidrógeno, en una reacción de fase líquida en presencia de un catalizador de fluoración de fase líquida para producir un producto de reacción que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) y después (ii) hacer reaccionar, preferiblemente por deshidrohalogenación, el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un gráfico que muestra el rendimiento de HFC-1234yf según una realización de la invención.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Un aspecto beneficioso de la presente invención es que permite la producción de fluoroolefinas deseables, preferiblemente fluoroolefinas C3, usando reacciones de conversión relativamente alta. Además, los presentes métodos en algunas realizaciones preferidas permiten la producción de las fluoroolefinas deseables, directamente o indirectamente, de materiales de partida relativamente atractivos. Por ejemplo, 1,1,2,3 tetracloropropeno ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$), es un compuesto que en algunas realizaciones es un material de partida ventajoso.

En algunas realizaciones, se expone al menos un primer compuesto según la Fórmula (I), a una o más condiciones de reacción eficaces para producir un segundo compuesto según la Fórmula (IB), que a su vez se expone a una o más condiciones de reacción eficaces para producir un producto de reacción que contenga HFO-1234yf. Así, en las realizaciones, la etapa de conversión comprende una serie de al menos dos fases o condiciones de reacción. En un aspecto preferido de la presente invención, la etapa de conversión comprende: (a) hacer reaccionar 1,1,2,3-tetradoropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropano en una reacción de fase líquida en presencia de al menos un primer catalizador para producir al menos un compuesto de Fórmula (IB), que es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-244bb) y (b) hacer reaccionar dicho compuesto de Fórmula (IB), en fase gaseosa, para producir el HFO-1234yf deseado.

En algunas realizaciones preferidas, los métodos presentes comprenden convertir al menos 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropano en un producto de reacción que contiene el 2,3,3,3-

tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) deseado. Aunque se considera que la etapa de conversión en algunas realizaciones puede realizarse con eficacia en una única fase de reacción y/o en una única serie de condiciones de reacción, se prefiere en muchas realizaciones que las etapas de conversión comprendan una serie de dos fases o condiciones de reacción. En un aspecto preferido de la presente invención, la etapa de conversión comprende: (a) hacer reaccionar 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropano en una reacción de fase líquida en presencia de al menos un primer catalizador para producir HCFC-244bb y (b) hacer reaccionar dicho HCFC-244bb en fase gaseosa en presencia de al menos un catalizador, preferiblemente un segundo catalizador que sea diferente del primer catalizador, para producir el HFO-1234yf deseado.

Cada una de las etapas de reacción preferidas se describe con detalle a continuación, usándose los títulos por conveniencia, pero no necesariamente como modo de limitación.

I. Fluoración del compuesto de Fórmula (I)

Una etapa de reacción según la presente invención se puede describir por aquellas reacciones en las que se flora el compuesto de Fórmula (I) para producir un compuesto de Fórmula (IB). En algunas realizaciones, la etapa de conversión presente comprende hacer reaccionar dicho compuesto de Fórmula (I), en una fase líquida y con HF como agente de fluoración, dicho compuesto para producir un compuesto de Fórmula (IB), es decir,



La fluoración preferida del compuesto de Fórmula (I) se realiza preferiblemente en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la Fórmula (I) de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. En algunas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 95% y más preferiblemente al menos aproximadamente 97%. Además, en algunas realizaciones preferidas, la conversión del compuesto de Fórmula (I) comprende hacer reaccionar dicho compuesto en condiciones eficaces para producir al menos un compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb a una selectividad de al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 15% y más preferiblemente al menos aproximadamente 20%.

En algunas realizaciones preferidas, en las que el material de alimentación comprende 1,1,2,3-tetracloropropeno, la presente etapa de conversión se realiza en condiciones eficaces para proporcionar dicha conversión de tetracloropropeno de al menos aproximadamente 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente 55% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70%. En algunas realizaciones preferidas, la conversión de dicho tetracloropropeno es al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente aproximadamente 100%. Además, en algunas realizaciones preferidas, la conversión de dicho tetracloropropeno para producir HCFC-244bb se realiza en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad de HCFC-244bb de al menos aproximadamente 85%, más preferiblemente al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente al menos aproximadamente 95% e incluso más preferiblemente aproximadamente 100%.

En una realización preferida en particular, la invención se refiere a un método continuo para producir un compuesto de Fórmula (IB), que es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), por una fluoración en fase líquida. En algunas realizaciones preferidas, la alimentación a la reacción de fluoración comprende un material de alimentación seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) y 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa). Se hacen reaccionar los compuestos en la alimentación con un agente de fluoración, que es fluoruro de hidrógeno, para producir una corriente de productos de reacción que comprende un compuesto según la Fórmula (IB), que es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, fluoruro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno.

La etapa de la reacción de fluoración se realiza en la fase líquida y preferiblemente en una serie sustancialmente única de condiciones de reacción y se considera que la reacción se puede realizar de modo discontinuo, continuo o una combinación de éstos, prefiriéndose con reacción continua. En una forma preferida de un procedimiento continuo, el compuesto de Fórmula (I), que es 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropano y el agente de fluoración, que es HF, se alimentan preferiblemente, sustancialmente de manera simultánea preferiblemente, al reactor después de que el reactor alcanza la temperatura deseada. La temperatura y la presión de la reacción de fluoración están en general dentro de aproximadamente el mismo intervalo para los modos de operación tanto discontinuo como continuo.

Para las realizaciones en las que la reacción comprende una reacción en fase líquida, se usa un procedimiento catalítico. El catalizador de fluoración de fase líquida se selecciona del grupo que consiste en: catalizador de ácido de Lewis, catalizadores de haluro de metal, incluyendo haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de tántalo, haluros de titanio, haluros de metales de transición, tales como haluros de hierro, haluro de niobio y haluro de molibdeno, óxidos de metales de transición, haluros de metales del Grupo IVb, haluros de metales del Grupo Vb, haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado y combinaciones de dos o más de éstos. Los doruros de metal y los fluoruros de metal son preferidos en particular. Ejemplos de catalizadores preferidos en particular de este tipo incluyen: SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , NbCl_5 , MoCl_6 , TiCl_4 , FeCl_3 , una especie fluorada de SbCl_5 , una especie fluorada de SbCl_3 , una especie fluorada de SnCl_4 , una especie fluorada de TaCl_5 , una especie fluorada de TiCl_4 , una especie fluorada de NbCl_5 , una especie fluorada de MoCl_6 , una especie fluorada de FeCl_3 y

combinaciones de dos o más de éstos. Se prefiere haluro de metal pentavalente, en particular haluros de antimonio pentavalente en muchas realizaciones. Los cloruros de antimonio, tales como pentacloruro de antimonio y/o cloruros de antimonio fluorados son preferidos en muchas realizaciones.

5 En algunas realizaciones preferidas, se carga un catalizador de fase líquida como se describió anteriormente en un reactor de fluoración previamente a calentar el reactor. El catalizador puede ser activado (o no) con fluoruro de hidrógeno anhidro HF (gas fluoruro de hidrógeno) y/o Cl₂ (gas cloro) antes de su uso dependiendo del estado del catalizador.

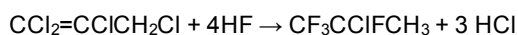
10 En la fluoración en fase líquida de los compuestos de Fórmula (I) la reacción es al menos parcialmente una reacción catalizada y se realiza preferiblemente en una base continua introduciendo una corriente que contiene el compuesto de Fórmula (I) en uno o más recipientes de reacción. La corriente que contiene el compuesto de Fórmula (I), que se puede calentar previamente si se desea, se introduce en un recipiente de reacción, que se mantiene a la temperatura deseada, preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C, más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C, más preferiblemente de aproximadamente 75°C a aproximadamente 125°C, incluso más preferiblemente en algunas realizaciones de aproximadamente 90°C a aproximadamente 110°C, en el que se pone en contacto con catalizador y agente de fluoración, que es HF.

15 Se prefiere en general que el agente de fluoración esté presente en el reactor en exceso sustancial. Por ejemplo, para realizaciones en las que el agente de fluoración es HF, se prefiere que el reactor se alimente con HF en una cantidad para producir una relación HF:Fórmula (I) en la corriente de producto del reactor (en una base molar) de al menos aproximadamente 4:1, más preferiblemente de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1, más preferiblemente de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 30:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.

20 Con respecto a las alimentaciones al reactor, incluyendo el agente de fluoración, se considera en general que reaccionará con agua y se desactivará el catalizador. Por lo tanto, se prefiere que la alimentación esté sustancialmente exenta de agua. Con respecto a las realizaciones en las que se usa HF como agente de fluoración, se prefiere HF sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se quiere que el HF contiene menos de aproximadamente 0,05% en peso de agua y preferiblemente contiene menos de aproximadamente 0,02% en peso de agua. Sin embargo, un experto en la materia apreciará que la presencia de agua en el catalizador puede compensarse por aumento de la cantidad de catalizador usada. Se puede adquirir HF adecuado para uso en la reacción en Honeywell International Inc. de Morristown, N. J.

25 Aunque se considera que los tiempos de permanencia en el reactor pueden variar extensamente dentro del alcance de la presente invención, se prefiere en algunas realizaciones que para las reacciones continuas el tiempo de permanencia sea relativamente corto. El tiempo de permanencia o tiempo de contacto en algunas realizaciones preferidas es de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 2 horas, preferiblemente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 1 hora y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 30 minutos. La cantidad de catalizador se selecciona en general para asegurar que se consiga el nivel deseado de fluoración a la vista de las otras condiciones del procedimiento que se apliquen, tales como los tiempos de permanencia descritos anteriormente. Por ejemplo, menos de aproximadamente 5 segundos, más preferiblemente menos de aproximadamente 3 segundos e incluso más preferiblemente aproximadamente 2 segundos o menos.

30 Sin estar ligados necesariamente a ninguna teoría de operación particular, se cree que la reacción de fluoración preferida transcurre según el siguiente esquema de reacción:



35 Se espera que los subproductos de la reacción incluyan CF₃CCl=CH₂ (HFO-1233xf), CClF₂CCl=CH₂ (HFO-1232xf) y que uno o ambos de éstos puedan ser reciclados, completamente o parcialmente, para mejorar el rendimiento total del CF₃CClFCH₃ (HCFC-244bb) deseado.

40 En general, se considera que puede usarse cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración según los aspectos preferidos de la presente invención. Preferiblemente, el recipiente está constituido por materiales que sean resistentes a la corrosión como Hastelloy, Inconel, Monel y/o revestido de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración de fase líquida son conocidos en la técnica.

45 Preferiblemente en algunas realizaciones, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo, un lecho catalítico fijo o fluido, empaquetado con un catalizador de fluoración adecuado, con medios adecuados para asegurar que la mezcla de reacción se mantenga con el intervalo de temperatura de reacción deseado.

50 En general, también se considera que puede usarse 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, la temperatura de la reacción, la cantidad de agente de fluoración que se esté usando y otros factores. La presión de

la reacción puede ser, por ejemplo, subatmosférica, atmosférica o a vacío y en algunas realizaciones preferidas es de aproximadamente 34 a aproximadamente 1.379 kPa (aproximadamente 5 a aproximadamente 200 psia) y en algunas realizaciones de aproximadamente 207 a aproximadamente 1.207 kPa (aproximadamente 30 a aproximadamente 175 psia) y lo más preferiblemente aproximadamente 414 kPa (60 psia) a aproximadamente 1.034 kPa (150 psia).

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

Se considera que la cantidad de catalizador usada variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización. En algunas realizaciones preferidas, el catalizador está presente en una cantidad de desde aproximadamente 2% a aproximadamente 80% y preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% y lo más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 20%, basándose en el porcentaje en moles del producto de reacción deseado, es decir, un compuesto según la fórmula (IB) que es HCFC-244bb. Se prefieren los catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos 98%.

Los catalizadores se pueden regenerar fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si llegan a desactivarse. Un método adecuado para regenerar el catalizador implica hacer fluir una corriente de cloro por el catalizador. Por ejemplo, se puede añadir de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 91 g (0,2 lb) por hora de cloro a la reacción en fase líquida por cada libra de catalizador de fluoración de fase líquida. Esto se puede hacer, por ejemplo, durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas o de manera continua a una temperatura de desde aproximadamente 65°C a aproximadamente 100°C.

En general, el efluente de la etapa de reacción de fluoración, incluyendo cualquier efluente intermedio que pueda estar presente en las disposiciones de reactor multifase, se puede tratar para conseguir grados deseados de separación y/u otro tratamiento. Por ejemplo, en las realizaciones en las que el efluente del reactor comprende un compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, el efluente también incluirá en general HF y HCl. Alguna porción o sustancialmente todo de estos componentes del producto de reacción se puede recuperar de la mezcla de reacción por cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación o se puede alimentar en el producto de reacción en su totalidad o en parte, pero sin ninguna separación de los componentes, en la siguiente etapa, es decir, deshidrohalogenación del compuesto de Fórmula (IB). Se considera, por lo tanto, que se puede usar el compuesto deseado de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, en su forma subpura u opcionalmente en forma parcialmente pura o forma impura con al menos una porción del efluente de la etapa de producción del HCFC-244bb usada como la alimentación a la etapa de deshidrohalogenación.

En un modo continuo de operación, el compuesto o los compuestos deseados de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, y otros productos de reacción, tales como cloruro de hidrógeno, se retiran preferiblemente de manera continua del reactor.

II. Deshidrohalogenación de Fórmula (IB)

Se puede describir una etapa de reacción según la presente invención por las reacciones en las que el compuesto de Fórmula (IB) se deshidrohalogena, preferiblemente en algunas realizaciones de deshidrocloradas, para producir un compuesto de Fórmula (II). El compuesto de Fórmula (IB) comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC244bb), que se expone a condiciones de reacción para producir un producto de reacción según la Fórmula (II), que es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno HFO-1234yf.

En algunas realizaciones preferidas, la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IB) se calienta previamente a una temperatura de 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 como Hastelloy, Inconel, Monel y/o revestimientos de fluoropolímeros. Preferiblemente, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo, un lecho catalítico fijo 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.

Así, se considera que la etapa de la reacción de deshidrohalogenación se puede realizar usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las explicaciones globales contenidas en la presente memoria.

Esta etapa de reacción comprende una reacción en fase gaseosa, en presencia de catalizador e incluso más preferiblemente en presencia de un reactor catalítico de lecho fijo en la fase vapor o gaseosa.

El catalizador es un catalizador a base de carbono y/o metal, preferiblemente carbono activado (suelto o en forma soportada), un catalizador a base de níquel (tal como malla de Ni), haluros de metal, óxidos de metal halogenados,

metal o aleación de metal neutra (o estado de oxidación cero) 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 puedan usarse otros muchos catalizadores dependiendo de los requerimientos de las realizaciones particulares a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria.

5 Cuando se usan catalizadores de haluros de metal u óxidos de metal, preferiblemente haluros de metal mono-, bi- y tri-valente, óxido y sus mezclas/combinaciones y más preferiblemente haluros de metal mono- y bi-valente y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero no se limitan a, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los halógenos componentes incluyen, pero no se limitan a, F^- , Cl^- , Br^- y I^- . Los ejemplos de haluro de metal mono- o bi-valente, útiles, incluyen, pero no se limitan a, LiF , NaF , KF , CsF , MgF_2 , CaF_2 , LiCl , NaCl , KCl y CsCl . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, en particular los que emplean HF , F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI y I_2 como la fuente de halogenación. Se usan metales neutros, es decir, valencia cero, aleaciones de metales y sus mezclas. Los metales útiles incluyen, pero no se limitan a, Pd , Pt , Rh , Fe , Co , Ni , Cu , Mo , Cr , Mn y combinaciones de lo anterior como aleaciones o mezclas. El catalizador puede ser soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones de metales incluyen, pero no se limitan a, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.

Por supuesto, se pueden usar en combinación dos o más de estos catalizadores u otros catalizadores no nombrados aquí.

Se puede realizar la reacción de deshidrohalogenación en fase gaseosa, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de un compuesto de Fórmula (IB) en un recipiente de reacción o reactor adecuado. Preferiblemente, el recipiente está constituido por materiales que son resistentes a la corrosión, especialmente a los efectos corrosivos de cloruro de hidrógeno (hasta el punto que dicho material se forma en las condiciones de deshidrohalogenación) como se mencionó anteriormente. El recipiente de la reacción en fase de vapor contiene catalizador, por ejemplo, un lecho catalítico fijo 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. El recipiente de reacción puede emplear tubos únicos o múltiples empaquetados con un catalizador de deshidrohalogenación.

El compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, se puede introducir en el reactor en forma pura, forma parcialmente purificada o como porción o totalidad del efluente del reactor de la etapa precedente. El compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, puede alimentarse opcionalmente como un diluyente de gas inerte tal como nitrógeno, argón o similar. En una realización preferida de la invención, el compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, se vaporiza previamente o se precalienta previamente a la entrada al reactor. Alternativamente, se puede vaporizar el compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, en su totalidad o en parte en el interior del reactor.

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 100°C a aproximadamente 800°C , más preferiblemente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C e incluso más preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 550°C .

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, subatmosférica, atmosférica o a vacío. La presión a vacío puede ser de aproximadamente 0,667 kPa (5 torr, 0,0966 psia) a aproximadamente 101,33 kPa (760 torr (14,69 psia)).

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

Se considera que la cantidad de catalizador usado variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada una de las realizaciones. El tiempo de contacto del compuesto de Fórmula (IB), que es HCFC-244bb, con el catalizador, en algunas realizaciones preferidas, oscila de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, sin embargo, se pueden usar tiempos más largos o más cortos.

Preferiblemente, en tales realizaciones de deshidrofluoración como se describe en esta sección, la conversión del compuesto de Fórmula (IB) es al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 30%. Preferiblemente, en tales realizaciones, la selectividad a compuesto de Fórmula (II), que es HFO-1234yf, es al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente 85% y más preferiblemente al menos aproximadamente 95%.

En algunas realizaciones preferidas, el flujo del procedimiento es en la dirección descendente o ascendente por un lecho del catalizador. Puede ser ventajoso también regenerar de manera periódica el catalizador después de uso prolongado mientras éste en su sitio en el reactor. La regeneración del catalizador se puede realizar por cualquier

medio conocido en la técnica, por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno por el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C, durante de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días.

5 En general, el efluente de la etapa de la reacción de deshidrohalogenación, incluyendo cualquier efluente intermedio que pueda estar presente en las disposiciones de reactor multifase, se puede tratar para conseguir grados deseados de separación y/u otro tratamiento. Por ejemplo, en las realizaciones en las que el efluente del reactor comprende un compuesto de Fórmula II, que es HFO-1234yf, el efluente incluirá también en general HCl y compuestos no reaccionados de la Fórmula (IB). Se puede recuperar alguna porción o sustancialmente todo de estos componentes del producto de reacción de la mezcla de reacción mediante cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. Se espera que el compuesto no reaccionado de la Fórmula (IB) pueda reciclarse, completamente o parcialmente, para mejorar el rendimiento total del $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf) deseado. Opcionalmente pero preferiblemente, se recupera después cloruro de hidrógeno del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación de cloruro de hidrógeno se realiza preferiblemente por destilación convencional en el caso de que se retire del destilado.

10 Alternativamente, se puede recuperar o eliminar HCl usando agua o lavadores de polvos cáusticos. Cuando se usa un extractor de agua se retira HCl como una disolución acuosa. Cuando se usa cáustica, se retira HCl del sistema como una sal de cloruro en disolución acuosa.

15 En tales realizaciones de deshidrofluoración como se describe en esta sección, la conversión del compuesto de Fórmula (IB) es al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90%.

Preferiblemente en tales realizaciones, la selectividad para compuesto de Fórmula (II), que es HFO-1234yf, es al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente 85% y más preferiblemente al menos aproximadamente 95%.

Ejemplos

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

Ejemplo 1

Preparación de fase líquida continua de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb) de $\text{CCl}_2=\text{CCICH}_2\text{Cl}$.

30 Se cargó una tubería revestida de PFA de 3,81 cm (1,5") de D. I. x 61 cm (24") de largo con 550 gramos de catalizador de fluoración de fase líquida de pentacloruro de antimonio. Esto se calentó a aproximadamente 95°C y después se fluoró con 5 moles de fluoruro de hidrógeno anhidro. Después empezó una alimentación continua de 1,1,2,3-tetracloropropeno, simultáneamente con alimentación continua de HF. Estas alimentaciones se mantuvieron en una relación molar de HF a 1,1,2,3-TCP de aproximadamente 17:1, con un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 segundo. Se mantuvo el reactor a aproximadamente 96°C. Se recogieron los componentes volátiles del barrido en una trampa fría de nieve carbónica, se analizaron y se encontró que se producía una conversión casi total del 1,1,2,3-tetracloropropeno, con selectividad de aproximadamente 22% para 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) y selectividad de aproximadamente 33% para 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y selectividad de aproximadamente 27% para precursor 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (1232xf) y selectividad de > 12% para especies 1223xd sobrecloradas atribuidas a alimentación de Cl_2 en exceso al reactor para mantener el catalizador activo.

Ejemplo 2

Preparación de fase líquida continua de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb) de $\text{CCl}_2=\text{CCICH}_2\text{Cl}$.

45 Se repitió el Ejemplo 1 excepto que se usaron 515 gramos de pentacloruro de antimonio, la relación molar de HF a 1,1,2,3-TCP es aproximadamente 30:1 y el tiempo de permanencia fue aproximadamente 2,1 segundos y se permitió que la presión en el reactor aumentara a aproximadamente 197,85 kPa (14 psia). Se recogieron los componentes volátiles del barrido en una trampa fría de nieve carbónica, se analizaron y se encontró que producían una conversión casi total del 1,1,2,3-tetracloropropeno, con selectividad de aproximadamente 16,7% para 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) y selectividad de aproximadamente 33,5% para precursor 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y selectividad de aproximadamente 34,6% para precursor 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (1232) y selectividad de >10,0% para especies 1223xd sobrecloradas, atribuido a una alimentación de Cl_2 en exceso al reactor para mantener el catalizador activo.

Ejemplo 3

Preparación de fase líquida discontinua de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb) de $\text{CCl}_2=\text{CCICH}_2\text{Cl}$.

Se añadieron a un reactor Parr, monel de 1 litro, 83 gramos de SbCl_5 y 300 gramos de HF. Después de calentar a

85°C, se descargaron el HCl y los componentes no condensables a un DIT. Después se añadieron rápidamente 50 gramos de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$. La relación en % en moles de SbCl_5 a $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ es 50/50. Hay una exotema inmediata y la temperatura se eleva a 97°C de manera casi instantánea. Se apaga el variac que controla el calentador y se mantiene la reacción entre 97 y 87°C durante una hora. La presión se eleva a 2.859,23 kPa (400 psig) y se equilibra. Se toma una muestra de vapor en bolsas de gas que contienen H_2O DI (para absorber el HF y HCl previamente al análisis). Una GC de la muestra de la bolsa de gas muestra 53,5% del área de GC 244bb, 1,46% del área de GC de especies sobre fluoradas HFC245cb, 6,6% del área de GC de especies 1223xd sobredoradas junto con precursor de 1233xf, precursor de 1232xf y algunos compuestos C6 que pueden ser dímeros. La conversión de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ sobre una base de % del área de GC es 100%.

10 Ejemplo 4

Conversión de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (HCFC-244bb) en $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ en fase gaseosa continua.

Este ejemplo ilustra la reacción de deshidrocloración en fase vapor continua de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) \rightarrow 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) + HCl. El catalizador de deshidrocloración es 10% en peso de CsCl/90% en peso de MgF_2 .

15 La conversión de HCFC-244bb en HFO-1234yf se realizó usando reactor Monel (DI 5 cm (2 pulg.), longitud 81 cm (32 pulg.) provisto de un precalentador Monel (DI 2,54 cm (1 pulg.), longitud 81 cm (32 pulg.)) que se cargó con malla de níquel para mejorar la transferencia de calor. Se cargó el reactor con 2,0 l de catalizador de deshidrocloración de 10% en peso de CsCl/90% en peso de MgF_2 granulado. Se pone malla de níquel en la parte de arriba y en el fondo del reactor para soportar el catalizador. Se inserta un termopar multipunto en el centro del reactor. Se trata previamente el catalizador en flujo de N_2 seco durante 6 horas a la temperatura de 480°C. Después se introduce en el reactor la alimentación con la composición 95% de GC de 244bb/3,1% de GC de 1233xf/0,35% de GC de 245cb a la velocidad de 453,6 g (1,0 lb)/h. La alimentación se vaporiza previamente a la entrada al precalentador del reactor. La cola de la columna de destilación se descarga y se recida al reactor. Se mantiene la velocidad de alimentación constante a 453,6 g (1,0 lb)/h y se varía tanto la temperatura como la presión. El gradiente de temperatura por el reactor está en aproximadamente 3-5°C. La productividad del catalizador se estima en 1,36-2,72 kg (3-6 lb)/h/pie³. Se observa la productividad más alta a 470°C y 411,59 kPa (45 psig) y se observa la productividad más baja a 480°C y 122 kPa (3 psig) de presión. Se alimentan los productos de reacción a un lavador de polvos de cáustica para retirar subproducto de HCl. Después se hace pasar la corriente de producto por una columna cargada con desecante para retirar humedad residual. Se usó compresor con menos aceite para alimentar producto bruto a la columna de destilación que se mantuvo a una presión de 308,17 a 411,59 kPa (30-45 psig). Se realizó la destilación en un modo continuo y la velocidad de retirada fue igual a la tasa de producción de HFO-1234yf en el reactor. La pureza de 1234yf destilado es 99,9% de GC+. El análisis de GC del destilado muestra la presencia de impurezas ligeras con un nivel de ppm de impurezas pesadas.

Se consiguen las siguientes conversiones y selectividades:

- 35 480°C a 122 kPa (3 psig) - conversión de 244bb ~30%, Selectividad para 1234yf ~97%
- 480°C a 239 kPa (20 psig) - conversión de 244bb ~47%, Selectividad para 1234yf ~96%
- 470°C a 239 kPa (20 psig) - conversión de 244bb ~36%, Selectividad para 1234yf ~97%
- 470°C a 412 kPa (45 psig) - conversión de 244bb ~53%, Selectividad para 1234yf ~96%
- 460°C a 412 kPa (45 psig) - conversión de 244bb ~38%, Selectividad para 1234yf ~98%

40 Datos de la reacción

Condiciones: Alimentación 95% de GC de 244bb/3,1% de GC de 1233xf/ 0,35% de GC de 245cb; 2,0 l de catalizador de 10% en peso de CsCl/90% en peso de MgF_2 ; velocidad de alimentación de 0,45 kg (1,0 lb)/h.

Tiempo en corriente (h)	conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
0,25	93,30	82,42	484,30	122,01 (3,00)
0,80	67,61	90,38	489,00	128,21 (3,90)
1,43	47,78	94,14	479,80	125,46 (3,50)
2,27	31,98	97,34	479,80	124,77 (3,40)
3,32	29,36	97,70	478,80	127,53 (3,80)
4,32	26,24	97,56	478,70	120,63 (2,80)

ES 2 605 242 T3

Tiempo en corriente (h)	conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
5,23	28,45	97,88	480,30	121,32 (2,90)
6,20	30,53	98,01	480,30	123,39 (3,20)
6,80	30,91	98,13	478,40	124,08 (3,30)
7,37	28,36	97,88	478,80	121,32 (2,90)
7,93	29,01	97,84	479,30	122,70 (3,10)
8,48	29,95	97,91	478,30	124,08 (3,30)
9,05	26,61	96,76	479,60	199,94 (2,70)
9,62	27,98	96,12	476,80	121,32 (2,90)
10,20	28,84	96,66	480,20	122,01 (3,00)
10,70	29,70	97,16	480,50	122,70 (3,10)
11,22	29,30	97,62	480,30	124,08 (3,30)
11,72	30,47	97,65	480,70	124,08 (3,30)
12,25	29,57	97,59	480,30	124,08 (3,30)
12,75	29,83	97,92	480,00	125,46 (3,50)
13,27	30,10	98,23	479,60	120,63 (2,80)
13,78	28,73	97,02	480,10	120,63 (2,80)
14,28	29,54	97,31	480,80	121,32 (2,90)
14,80	29,95	98,05	479,80	121,32 (2,90)
15,30	29,71	97,98	480,60	122,01 (3,00)
15,80	30,50	98,14	480,80	121,32 (2,90)
16,32	30,68	97,96	481,50	122,70 (3,10)
16,83	32,21	97,79	482,50	122,70 (3,10)
17,35	30,37	97,68	478,00	123,39 (3,20)
17,85	27,67	97,18	479,20	124,08 (3,30)
18,40	28,06	96,50	477,50	123,39 (3,20)
18,95	27,84	96,58	478,20	124,77 (3,40)
19,50	28,85	96,66	482,30	124,77 (3,40)
20,18	32,52	97,55	480,00	124,77 (3,40)
20,87	29,15	97,47	480,10	123,39 (3,20)
22,90	64,16	97,20	478,90	221,29 (17,40)
23,65	47,32	96,23	477,80	221,98 (17,50)
24,32	47,80	96,81	478,60	218,54 (17,00)
25,00	47,45	96,83	479,40	217,85 (16,90)
26,02	47,10	96,84	479,50	228,88 (18,50)
26,78	46,99	97,34	478,60	239,22 (20,00)
27,38	48,61	97,45	478,80	239,22 (20,00)
28,22	47,00	97,41	477,80	239,22 (20,00)
28,93	48,53	96,40	480,00	239,22 (20,00)
29,63	46,61	96,10	477,70	239,22 (20,00)
30,23	49,28	96,14	480,80	239,22 (20,00)

ES 2 605 242 T3

Tiempo en corriente (h)	conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
30,83	44,30	96,11	477,70	239,22 (20,00)
31,45	48,53	96,18	479,50	239,22 (20,00)
32,05	45,03	97,45	477,70	239,22 (20,00)
32,72	48,94	97,09	480,10	239,22 (20,00)
33,30	45,10	96,24	478,00	239,22 (20,00)
33,83	46,72	96,25	479,70	239,22 (20,00)
34,37	49,04	96,21	479,30	239,22 (20,00)
34,90	46,86	96,34	477,80	239,22 (20,00)
35,42	41,57	97,52	474,60	239,22 (20,00)
35,95	38,83	97,44	469,40	239,22 (20,00)
36,48	31,20	97,45	468,40	239,22 (20,00)
37,02	34,86	96,45	470,10	239,22 (20,00)
37,55	35,41	96,44	470,20	239,22 (20,00)
38,07	37,17	97,71	469,90	239,22 (20,00)
38,63	36,72	97,31	471,10	239,22 (20,00)
39,15	36,66	97,68	470,00	239,22 (20,00)
39,67	37,41	97,85	470,80	239,22 (20,00)
40,20	36,43	97,86	469,40	239,22 (20,00)
40,73	36,10	97,98	469,20	239,22 (20,00)
41,27	35,34	97,97	470,50	239,22 (20,00)
42,05	37,63	96,08	472,00	239,22 (20,00)
42,57	38,60	97,20	470,30	239,22 (20,00)
43,12	57,72	96,75	469,60	411,59 (45,00)
43,65	53,72	95,42	467,10	411,59 (45,00)
44,17	51,28	94,83	468,70	411,59 (45,00)
44,68	51,60	96,39	467,50	411,59 (45,00)
45,20	52,52	96,36	469,80	411,59 (45,00)
45,72	53,43	96,65	468,90	411,59 (45,00)
46,77	51,14	95,44	468,50	411,59 (45,00)
48,15	53,38	97,23	470,70	411,59 (45,00)
49,32	54,53	97,21	470,90	411,59 (45,00)
50,88	51,94	97,21	469,40	411,59 (45,00)
52,35	39,24	97,70	459,60	411,59 (45,00)
53,75	39,15	97,19	459,30	411,59 (45,00)
55,03	38,45	97,63	458,30	411,59 (45,00)
56,57	37,19	97,61	457,50	411,59 (45,00)
57,85	37,44	97,88	458,90	411,59 (45,00)
58,93	38,18	97,91	458,80	411,59 (45,00)
59,98	37,98	98,04	460,10	411,59 (45,00)
61,05	39,77	97,43	463,00	411,59 (45,00)

ES 2 605 242 T3

Tiempo en corriente (h)	conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
62,10	42,11	97,92	462,20	411,59 (45,00)
63,20	41,11	97,74	459,10	411,59 (45,00)
64,27	39,64	98,05	460,60	411,59 (45,00)
65,32	40,98	97,70	461,40	411,59 (45,00)

REVINDICACIONES

1. Un método para producir compuestos orgánicos fluorados que comprende:

- 5 (a) hacer reaccionar en una fase líquida en presencia de HF como un agente de fluoración y al menos un primer catalizador 1,1,2,3-tetracloropropeno ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$; HCC-1230xa) o 1,1,1,2,3-pentacloropropano ($\text{CCl}_3\text{CClHCClH}_2$; HCC-240db) para producir al menos un compuesto de Fórmula (IB):



- 10 en la que dicho primer catalizador se selecciona del grupo que consiste en: catalizador de ácido de Lewis, catalizador de haluro de metal, óxidos de metales de transición, haluros de metales del Grupo IVb, haluros de metales del Grupo Vb, haluro de cromo fluorado, óxido de cromo fluorado y combinaciones de dos o más de éstos y

- 15 (b) hacer reaccionar dicho compuesto de Fórmula (IB) en fase gaseosa en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizador a base de carbono y/o metal para producir un compuesto de Fórmula (II):

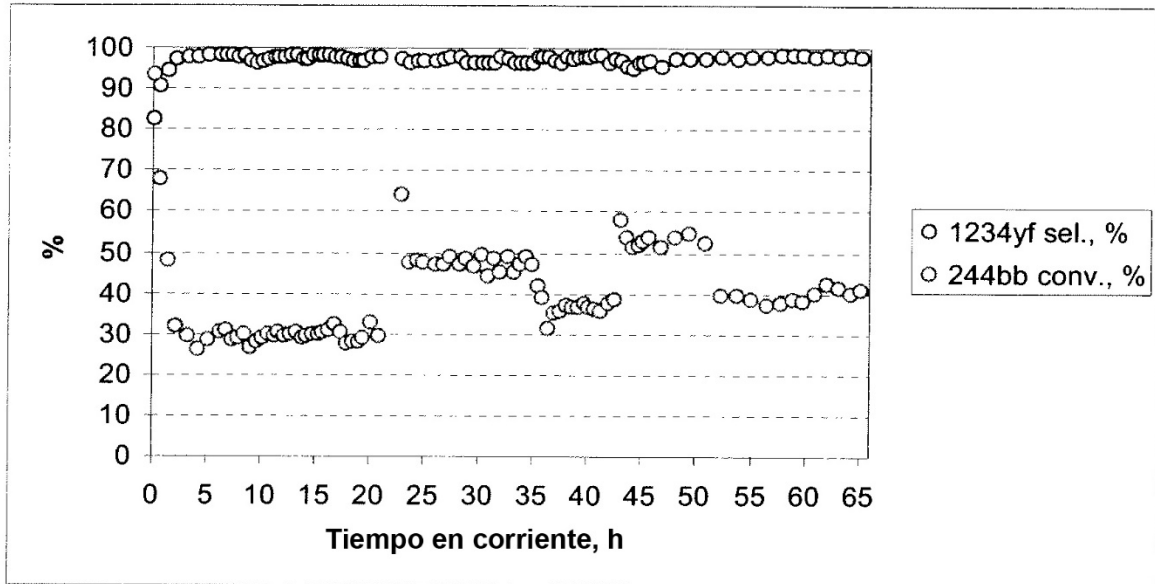


- 20 donde cada Z es H.

2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de la etapa b) se selecciona del grupo que consiste en carbono activado (suelto o en forma soportada), un catalizador a base de níquel, haluros de metal, óxidos de metal halogenados, metal o aleación de metales neutra (o estado de oxidación cero) y combinaciones de éstos.

25

FIGURA 1



Condiciones: Alimentación 95% de GC de 244bb/3,1% de GC de 1233xf/0,35% de GC de 245cb; 2,0 l de catalizador de 10% en peso de CsCl/90% en peso de MgF₂; velocidad de alimentación de 0,45 kg (1,0 lb/h).