

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 141**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/20** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2008 PCT/US2008/071129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09015317**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2008 E 08796602 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2170786**

54 Título: **Método mejorado para producir 2-cloro-3,3,3,- trifluoropropeno (HCFC-1233xf)**

30 Prioridad:

**25.07.2007 US 951796 P**  
**24.07.2008 US 179055**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.07.2017**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**  
**LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD**  
**MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL C. y**  
**TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 625 141 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 mejorado para producir 2-cloro-3,3,3- trifluoropropeno (HCFC-1233xf)

**Antecedentes****5 (1) Campo de la invención:**

La presente invención se refiere a un método para fabricar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf).

**(2) Descripción de técnica relacionada:**

10 Los fluidos a base de fluorocarbonos han encontrado un amplio uso en la industria en una serie de aplicaciones, incluyendo como refrigerantes, propelentes de aerosol, agentes espumantes, medios de transferencia de calor y dieléctricos gaseosos. Debido a los problemas medioambientales sospechados asociados al uso de algunos de estos fluidos, incluyendo el potencial calentamiento atmosférico relativamente alto asociado a ello, es deseable usar fluidos con el menor potencial de calentamiento atmosférico de efecto invernadero posible además de potencial de reducción del ozono cero. Así, hay un considerable interés por desarrollar materiales más compatibles con el medio ambiente para las aplicaciones ya mencionadas.

15 Se ha identificado que los tetrafluoropropenos, que presentan reducción de ozono esencialmente cero y bajo potencial de calentamiento global, cubren potencialmente esta necesidad. Sin embargo, la toxicidad, el punto de ebullición y otras propiedades físicas en esta clase de compuestos químicos varían enormemente, incluso entre diferentes isómeros de un compuesto. Un tetrafluoropropeno con propiedades valiosas es el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Se ha encontrado que el HFO-1234yf es un eficaz refrigerante, medio de transferencia de calor, propelente, agente espumante, agente formador de burbujas, dieléctrico gaseoso, portador esterilizante, medio de polimerización, fluido de eliminación de material en forma de partículas, fluido portador, agente abrasivo de pulido, agente secante de desplazamiento y fluido de trabajo de ciclos de energía. Así, hay la necesidad de nuevos procedimientos de fabricación para la producción de tetrafluoropropenos y en particular 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

25 Un procedimiento para producir tetrafluoropropenos implica el uso de tetracloropropenos como agente reaccionante (Patente de EE.UU. 2007-0197842 A1). Adicionalmente, se conocen otros varios métodos para preparar hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 4.900.874 (Ihara et al) describe un método para fabricar olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. La Pat. 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. 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 Pat. 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.

35 La patente japonesa JP-H-09 194404 describe la síntesis de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración en fase gaseosa. La Patente de EE.UU. 5.710.352 describe un método para la preparación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233) por fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con HF en fase de vapor en presencia de un catalizador en fase de vapor.

40 A pesar de las explicaciones previas, los solicitantes han llegado a apreciar una continua necesidad de métodos para preparar con eficacia compuestos intermedios de ciertos hidrohalecarburos, en particular compuestos que son útiles en parte como compuestos intermedios en la preparación de tetrafluoropropenos, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

45 La técnica anterior describe varios procedimientos para la preparación de productos polihaloolefínicos que implican etapas separadas, así como condiciones de reacción, reactivos y catalizadores, dispares. La eficacia de dichos procedimientos multietapa está así limitada por la eficacia de cada etapa individual. Como tal, una etapa ineficaz puede hacer que el proceso completo requiera más recursos, sea menos eficaz en la conversión de compuestos intermedios en los productos de fluorocarbonos deseados y menos productivo, experimentando pérdidas de rendimiento debido a una formación de impurezas aumentada.

50 La presente invención ofrece un procedimiento que requiere menos recursos que produce una conversión aumentada de compuestos intermedios en la polihaloolefina de producto final durante un periodo más prolongado debido a una vida del catalizador sustancialmente aumentada. Esto se consigue por el descubrimiento de los solicitantes de someter un tetracloropropeno a fluoración con un agente de fluorización y un catalizador en presencia de un estabilizante.

**55 Sumario de la invención**

Los solicitantes han descubierto un método mejorado para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que implica hacer reaccionar un clorocarbono o material de alimentación clorocarbonado mixto seleccionado del grupo de: 1,1,2,3-tetracloropropeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) y 2,3,3,3-tetracloropropeno con un agente halogenante, tal como fluoruro de hidrógeno, en presencia de al menos un catalizador, preferiblemente en un recipiente de reacción en fase de vapor y en presencia de un catalizador de fluoración en fase de vapor y al menos un estabilizante como se describe más adelante.

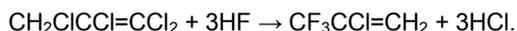
En realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto comprende hacer reaccionar un tetracloropropeno y/o pentacloropropano con un agente fluorante, tal como HF, en fase gaseosa en presencia de al menos un catalizador y al menos un estabilizante descrito a continuación. En una realización preferida en particular, el catalizador es Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el estabilizante es di-isopropilamina. En algunas realizaciones preferidas, la conversión del tetracloropropeno es de aproximadamente 70% a aproximadamente 100% y la selectividad para HFO-1233xf es de aproximadamente 50% a aproximadamente 99%.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Un aspecto beneficioso de la presente invención es que permite la producción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sin la ineficacia de realización insuficiente del catalizador de vida corta. Los solicitantes han descubierto que el uso de al menos un estabilizante como se describe a continuación junto con el componente catalítico da como resultado una mejora significativa en la longevidad del catalizador. En una realización preferida, se mejora la longevidad del catalizador por al menos 43% y más preferiblemente por al menos 50%. El procedimiento resultante es significativamente más eficaz y de coste eficaz ya que usa así cantidades reducidas de catalizador y da como resultado mayor conversión de los materiales de partida en el producto deseado.

Los solicitantes han reconocido que la producción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno era ineficaz debido a la realización de catalizador inusualmente deficiente. A modo de explicación, como se describe más a continuación, dicha realización deficiente puede ser el resultado de una reacción de polimerización secundaria o coquización que implique el catalizador. Los solicitantes también han descubierto inesperadamente que la presencia de un estabilizante en la mezcla de reacción evita sustancialmente esta polimerización o coquización y, en una realización preferida, mejora la realización del catalizador, preferiblemente por al menos 43%, más preferiblemente por al menos 50%, que la de las reacciones realizadas con catalizador en ausencia de estabilizante.

Los métodos de la presente invención comprenden hacer reaccionar un clorocarbono o material de alimentación clorocarbonado mixto seleccionado del grupo de: 1,1,2,3-tetracloropropeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) y 2,3,3,3-tetracloropropeno con un agente fluorante para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFC-1233xf). Esta etapa de reacción puede describirse, como ilustración, pero no necesariamente como limitación, por la siguiente ecuación de reacción en relación con las realizaciones en las que el tetracloropropeno es 1,1,2,3-tetracloropropeno y el agente fluorante es fluoruro de hidrógeno:



En algunas realizaciones preferidas, la presente etapa de conversión se realiza en condiciones eficaces para proporcionar una 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 es al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente aproximadamente 100%. Además, en algunas realizaciones preferidas, la conversión del tetracloropropeno para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se realiza en condiciones eficaces para proporcionar selectividad de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de al menos aproximadamente 85%, más preferiblemente al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente al menos aproximadamente 95% e incluso más preferiblemente aproximadamente 100%.

La invención se refiere a un método continuo para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf) por fluoración en fase vapor de un clorocarbono o material de alimentación clorocarbonado mixto seleccionado del grupo de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), 2,3,3,3-tetracloropropeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf) con fluoruro de hidrógeno para producir una corriente que comprende fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y cloruro de hidrógeno.

Esta reacción puede realizarse en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase vapor o líquida. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y el catalizador tales como Hastalloy, Inconel, Monel y recipientes revestidos con fluoropolímeros. En el caso de un procedimiento en fase de vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase vapor. Puede usarse en este procedimiento cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas. Las combinaciones de catalizadores adecuados para la presente invención incluyen de manera no exclusiva Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>/C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbono, CoCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>/AlF<sub>3</sub> NiCl<sub>2</sub>/AlF<sub>3</sub> y

mezclas de los mismos. Se describen catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio en la Patente de EE.UU. N° 5.155.082. Los óxidos de cromo (III) tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo son preferidos, siendo el más preferido óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es un material comercialmente disponible que puede adquirirse en una variedad de tamaños de partícula. Se prefieren catalizadores de fluoración con una pureza de al menos 98%. El catalizador de fluoración está presente en exceso, pero en al menos una cantidad suficiente para conducir la reacción.

Se calienta previamente el reactor a la temperatura de la reacción de fluoración al tiempo que se alimenta HF anhidro al reactor. La corriente que contiene el material de alimentación clorocarbonado, por ejemplo, el 1,1,2,3-tetracloropropeno y un estabilizante, se introduce en el recipiente de reacción a continuación, que se mantiene a la temperatura deseada. El 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf) y HF pueden alimentarse al reactor a cualquier temperatura y presión conveniente. En una realización preferida, cualquiera o ambos de, el HCC-1230xf y el HF, se vaporizan previamente o se calientan previamente a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 300°C previamente a la entrada en el reactor. En otra realización, el HCC-1230xf y HF se vaporizan en el reactor. Las alimentaciones de HF y HCC-1230xf se ajustan después a la relación molar deseada. La relación molar de HF a HCC-1230xf oscila preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 100:1; más preferiblemente de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.

La reacción de fluoración en fase de vapor se conduce a una temperatura preferida que oscila de aproximadamente 80°C a aproximadamente 400°C; más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 350°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 330°C. La presión del reactor no es crítica y puede ser superatmosférica, atmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 700 Pa (5 torr, 0,0966 psig) a aproximadamente 100 kPa (760 torr, 14,69 psig). Durante la reacción de fluoración en fase vapor, se hace reaccionar HCC-1230xf y HF en fase de vapor en presencia del catalizador de fluoración. Se permite que el vapor de agente reaccionante se ponga en contacto con el catalizador de fluoración durante de aproximadamente 1 a 120 segundos o más preferiblemente de aproximadamente 1 a 20 segundos. Para los fines de esta invención, "tiempo de contacto" es el tiempo requerido para que pasen los agentes reaccionantes gaseosos por el lecho catalítico asumiendo que el lecho catalítico está 100% vacío.

En la realización preferida, el flujo del procedimiento está en la dirección descendente por un lecho del catalizador. Antes de cada uso, se seca preferiblemente el catalizador, se trata previamente y se activa. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en el reactor. El tratamiento previo puede realizarse por calentamiento del catalizador a aproximadamente 250°C a aproximadamente 430°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. El catalizador puede activarse después tratándolo con una corriente de HF diluida con un gran exceso de gas nitrógeno para obtener alta actividad catalítica. La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido en la técnica tal como, 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, de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 3 días, dependiendo del tamaño del reactor.

Así, se considera que la presente reacción puede realizarse usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las explicaciones generales contenidas en la presente memoria. Sin embargo, se prefiere en algunas realizaciones que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de catalizador y un estabilizante.

La presente reacción también incorpora el uso de al menos un estabilizante como se describe más adelante, que da como resultado un aumento significativo de la longevidad del catalizador, preferiblemente por al menos 43%, más preferiblemente por al menos 50%. A modo de explicación no limitante, se cree que la presencia del estabilizante evita sustancialmente la polimerización no deseable de los materiales de partida con el catalizador. En ausencia del estabilizante, el catalizador llega a ser ineficaz después de un periodo de varias horas debido a esta reacción secundaria de polimerización.

El estabilizante se selecciona del grupo que comprende p-taf (4-*terc*-Amilfenol), metoxi-hidroquinona, 4-metoxifenol (HQMME), un estabilizante a base de amina tal como trietilamina o di-isopropilamina, hidroxianisol butilado (HAB), timol y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones preferidas, el estabilizante comprende un estabilizante a base de amina. Más preferiblemente, el estabilizante comprende trietilamina, di-isopropilamina o combinaciones de los mismos. Por supuesto, pueden usarse combinaciones de dos o más cualesquiera de estos estabilizantes u otros estabilizantes no citados aquí.

El estabilizante está presente preferiblemente en una cantidad menor que 300 ppm, más preferiblemente en una cantidad menor que 100 ppm y lo más preferiblemente, en una cantidad menor que 10 ppm. A modo de explicación no limitante, se cree que la minimización de cantidades de estabilizante reduce la potencial desactivación del catalizador.

En algunas realizaciones preferidas, la presente etapa de fluoración de un tetracloropropeno para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno comprende poner en contacto el tetracloropropeno con un agente de fluoración,

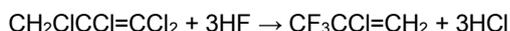
preferiblemente en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de tetracloropropeno de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 55% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70%. En algunas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente aproximadamente 100%. Además, en algunas realizaciones preferidas, la presente etapa de fluoración de un tetracloropropeno para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se realiza en condiciones eficaces para proporcionar selectividad de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. En realizaciones en las que el compuesto de tetracloropropeno comprende  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  y  $\text{CCl}_3\text{CHCl}=\text{CH}_2$  la selectividad para HFO-1233xf es al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, más preferiblemente al menos aproximadamente 50% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 99%.

### Ejemplos

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

Ejemplos 1 - 2 (Comparativos):

Estos ejemplos ilustran la adición de fluoruro de hidrógeno a  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  en una reacción en fase gaseosa en ausencia de un estabilizante, que se ilustra por el siguiente esquema de reacción:



Se cargó un reactor de doble zona con 65 cc de catalizador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pretratado en la zona de alta temperatura y 65 cc de catalizador de 4 a 6% en peso de  $\text{FeCl}_3/\text{C}$  en la zona de temperatura baja. Se montó el reactor en el interior de un calentador con dos zonas. Se mantuvo la zona de alta temperatura a  $350^\circ\text{C}$  y se mantuvo la zona de baja temperatura a  $180^\circ\text{C}$ . La alimentación orgánica ( $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$ ) y fluoruro de hidrógeno se alimentaron mediante bombas peristálticas al reactor a una velocidad de aproximadamente 22 a aproximadamente 27 g/h y aproximadamente 35 a aproximadamente 45 g/h, respectivamente, que dio lugar a una relación en moles de HF/orgánicos de aproximadamente 14:1. Se hizo pasar la corriente gaseosa que comprendía la alimentación orgánica y HF por los lechos catalíticos por un periodo de hasta aproximadamente 19 horas a una presión de aproximadamente 210 kPa manométricos (30 psig). El tiempo de contacto por el lecho de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fue aproximadamente 6,4 segundos y el tiempo de contacto por el lecho de  $\text{FeCl}_3/\text{C}$  fue aproximadamente 8,8 segundos.

Se usaron una CG y una CG/EM para analizar el efluente del reactor recogido en cilindros de recogida de producto separados en la tubería de salida del reactor que contenía agua desionizada para absorber el HF y HCl. La fase orgánica, que contenía el producto  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HFC-1233xf) bruto, se aisló después de la mezcla por separación de fases. En la Tabla 1 a continuación, el Ejemplo 1 fue material de efluente del reactor recogido entre 4 y 13 horas de tiempo de funcionamiento. También en la tabla 1 a continuación, el Ejemplo 2 fue material de efluente del reactor recogido entre 14 y 19 horas de tiempo de funcionamiento. La conversión total de la alimentación orgánica fue al menos aproximadamente 57% y la selectividad para HFC-1233xf fue al menos aproximadamente 75%. Los resultados se muestran en la Tabla I a continuación.

Tabla I

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
% de 1233xf producido	59,9	45,45
% de subproducto producido	18,6	11,9
% de alimentación orgánica convertida	78,5	57,35

Otros subproductos producidos incluyen compuestos intermedios infrafluorados: diclorodifluoropropeno (isómero 1232) y triclorofluoropropeno (isómero 1231) además de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (1223xd).

En los Ejemplos 1-2, se observó que el catalizador perdía actividad sustancial a aproximadamente 4 a 5 horas. En el examen, pareció que el catalizador se había fusionado en el reactor de manera que tenía que ser retirado por taladrado. Los solicitantes formulan la hipótesis de que la fusión del catalizador observada puede ser debida a polimerización del catalizador con la alimentación orgánica.

## Ejemplo 3 - 5:

Estos ejemplos ilustran la adición de fluoruro de hidrógeno a  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  en una reacción en fase gaseosa en presencia de un estabilizante.

- 5 Se repite el procedimiento de los Ejemplos 1 - 2 excepto que la presión se mantuvo a aproximadamente 140 kPa manométricos (20 psig), la relación en moles de HF/orgánicos fue aproximadamente 16:1 y se añadieron 20 ppm de HQMME a la alimentación orgánica como un estabilizante. Para el Ejemplo 5, se realizó la reacción hasta desactivación del catalizador, es decir aproximadamente 43 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla II

	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
% de 1233xf producido	87,4	93,6	95,94
% de subproducto producido	≈ 12,5	≈ 6	≈ 4
% de alimentación orgánica convertida	99,95	99,99	99,985

10 Otros subproductos producidos incluyeron compuestos intermedios infrafluorados: diclorodifluoropropeno (isómero 1232) y triclorofluoropropeno (isómero 1231) así como 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (1223xd) y tetrafluoromonocloropropeno (tal como HCFC-244bb).

15 En comparación con los Ejemplos 1-2 donde no estuvo presente estabilizante, los Ejemplos 3-5 demostraron longevidad catalítica significativamente aumentada. En particular, el catalizador fue sustancialmente funcional incluso después de más de 40 horas de uso continuo. Además, el porcentaje de alimentación orgánica convertida aumentó de aproximadamente 57% de conversión a aproximadamente 99% de conversión con la adición del estabilizante. Además, cuando se descargó el catalizador del reactor su aspecto físico no presentó cambio a diferencia del catalizador descargado durante los Ejemplos 1-2. Esto demuestra el descubrimiento de los solicitantes de la realización inesperadamente superior de un catalizador en las reacciones reivindicadas en el momento presente cuando se usó junto con un estabilizante.

## Ejemplos 6 - 20:

25 Estos ejemplos ilustran el ensayo de estabilidad de  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  a diferentes temperaturas usando diferentes estabilizantes en presencia de muestras de material para pruebas de acero al carbono, acero inoxidable y metal monel. Cada estabilizante se usó en una concentración de 100 ppm y se calentó de temperatura ambiente a 100°C y/o 150°C. Cada estabilizante se clasificó después según los resultados, recibiendo las combinaciones más deficientemente estables una clasificación de 1 y recibiendo las combinaciones más estables a 150°C una clasificación de 10. Los resultados se muestran en la Tabla III a continuación.

Tabla III

Estabilizante	Acero al carbono	Acero inoxidable	Monel
Timol	5	7	8
Di-isopropilamina	7	10	9
Trietilamina	7	8	10
4-terc-amil-fenol	1	9	5
HAB	1	6	5

30 Ejemplo 21:

Este Ejemplo ilustra la adición de fluoruro de hidrógeno a  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  en una reacción en fase gaseosa usando

- diisopropilamina como un estabilizante con un tiempo de contacto del catalizador relativamente largo de aproximadamente 2 segundos. Se cargó un reactor de tubo monel de 2,54 cm (1 pulgada) con 320 cc de catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco a presión atmosférica y a una temperatura de 300°C. La alimentación orgánica (CH<sub>2</sub>ClCCl=CCl<sub>2</sub>) y fluoruro de hidrógeno se alimentaron mediante bombas peristálticas al reactor a una velocidad de aproximadamente 100 g/h (0,24 lb/h) y aproximadamente 250 g/h (0,55 lb/h), respectivamente, que dio lugar a una relación en moles de HF/orgánicos de aproximadamente 20:1. Se añadió el estabilizante de diisopropilamina a la alimentación de CH<sub>2</sub>ClCCl=CCl<sub>2</sub> en una cantidad de 10 ppm. Se hizo pasar la corriente gaseosa que comprendía la alimentación orgánica, HF y estabilizante por el lecho catalítico por un periodo de hasta aproximadamente 85 horas. El tiempo de contacto por el lecho de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue aproximadamente 2,05 segundos.
- Se analizó el efluente del reactor como en los Ejemplos 1-2. Después de 85 horas de tiempo de funcionamiento continuo, la conversión total de la alimentación orgánica fue 100% y la selectividad para HFC-1233xf es al menos aproximadamente 90%. El catalizador no mostró signo de desactivación o polimerización.

Ejemplo 22:

- Este Ejemplo ilustra la adición de fluoruro de hidrógeno a CH<sub>2</sub>ClCCl=CCl<sub>2</sub> en una reacción en fase gaseosa usando diisopropilamina como un estabilizante con un tiempo de contacto del catalizador relativamente largo de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 segundos. Se cargó un reactor de tubo monel de 5 cm (2 pulgadas) con 1.800 cc de catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco a presión atmosférica y a una temperatura partiendo de 200°C y aumentada a 225°C y después 250°C. La alimentación orgánica (CH<sub>2</sub>ClCCl=CCl<sub>2</sub>) y fluoruro de hidrógeno se alimentaron mediante bombas peristálticas al reactor a una velocidad de aproximadamente 160 g/h (0,35 lb/h) y aproximadamente 350 g/h (0,78 lb/h), respectivamente, que dio lugar a una relación en moles de HF/orgánicos de aproximadamente 20:1. Se añadió el estabilizante de diisopropilamina al CH<sub>2</sub>ClCCl=CCl<sub>2</sub> en una cantidad de 10 ppm. Se hizo pasar la corriente gaseosa que comprendía la alimentación orgánica, HF y estabilizante por el lecho catalítico durante un periodo de hasta aproximadamente 278 horas. El tiempo de contacto por el lecho de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue aproximadamente 8 a aproximadamente 10 segundos.
- Se analizó el efluente del reactor como en los Ejemplos 1-2. Después de 278 horas de tiempo de funcionamiento continuo, la conversión total de la alimentación orgánica fue 100% y la selectividad para HFC-1233xf fue al menos aproximadamente 80% a al menos aproximadamente 90%. El catalizador mostró sólo signos mínimos de desactivación durante 278 horas de tiempo de funcionamiento continuo, incluso con tiempos de contacto del catalizador prolongados.

Ejemplo 23:

Este ejemplo demuestra la estabilidad de un catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la siguiente reacción:



- usando 3 diferentes alimentaciones de TCP. La operación A usó TCP no estabilizado, mientras la operación B usó TCP estabilizado con 13 ppm de p-taf y la operación C usó TCP estabilizado con 13 ppm de metoxi-hidroquinona. Las tres operaciones usaron un reactor de 3 cm (1") que se cargó con 310 cc (aproximadamente 448 gramos) de catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recién pretratado. La temperatura de reacción del punto caliente del lecho catalítico para todas las operaciones se mantuvo en un intervalo de 243 - 254°C a lo largo de todo el experimento. También, se usaron los mismos caudales de HF y TCP para todas las operaciones manteniendo la productividad inicial del catalizador y el tiempo de contacto el mismo durante las 3 operaciones. Todas las operaciones se realizaron a presión atmosférica.

- El caudal promedio de HF para los experimentos fue 330 g/h (0,73 lb/h) y el caudal promedio de TCP fue 200 g/h (0,43 lb/h). La relación en moles de HF:TCP fue aproximadamente 15,3:1. El tiempo de contacto para los experimentos fue aproximadamente 1,5 segundos y la productividad inicial del catalizador (antes de la desactivación del catalizador) fue aproximadamente 400 kg/h/m<sup>3</sup> (25 lb/h/pe<sup>3</sup>) de catalizador. Los resultados de los experimentos se resumen en la Tabla IV a continuación. El uso de estabilizante permitió que la reacción funcionara un mínimo de 43,3% más tiempo que usando TCP no estabilizado.

Tabla IV

Alimentación de TCP**	Actividad catalítica Tiempo en operación (h)*	% de mejora
A	44,5	n/a
B	63,75	43,3%

## ES 2 625 141 T3

Alimentación de TCP**	Actividad catalítica Tiempo en operación (h)*	% de mejora
C	66,75	50,0%
<p>* Se define el tiempo en funcionamiento como la cantidad total de tiempo que se realizó la reacción hasta que la conversión de TCP cayó por debajo de 75%.</p> <p>** A = TCP no estabilizado                      B = TCP estabilizado con 13 ppm de p-taf                      C = TCP estabilizado con 13 ppm de metoxi-hidroquinona.</p>		

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende:  
5 poner en contacto 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano con un agente halogenante en presencia de al menos un catalizador y al menos un estabilizante seleccionados del grupo que consiste en: 4-*terc*-amilfenol, metoxi-hidroquinona, 4-metoxifenol, hidroxianisol butilado, timol, un estabilizante a base de amina y combinaciones de los mismos para producir una haloolefina C3.
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho agente halogenante comprende fluoruro de hidrógeno.
3. El método según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de puesta en contacto comprende conducir al menos  
10 una porción de dicha etapa de puesta en contacto en la fase gaseosa.
4. El método según la reivindicación 1, donde al menos un catalizador de fluoración se selecciona del grupo que consiste en: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>/C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlF<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbono, CoCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoCl<sub>2</sub>/AlF<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>/AlF<sub>3</sub> y combinaciones de los mismos.
5. El método según la reivindicación 1, en el que dicho estabilizante comprende un estabilizante de amina  
15 seleccionado del grupo que consiste en trietilamina y diisopropilamina.
6. El método según la reivindicación 1, en el que dicho estabilizante comprende un estabilizante de hidroquinona seleccionado del grupo que consiste en metoxi-hidroquinona y 4-metoxifenol (HQMME).
7. El método según la reivindicación 1, en el que dicho estabilizante se selecciona del grupo que consiste en: 4-*terc*-  
20 amilfenol, metoxi-hidroquinona, 4-metoxifenol (HQMME), trietilamina, di-isopropilamina, hidroxianisol butilado (HAB), timol y combinaciones de los mismos.
8. El método según la reivindicación 1, en el que la concentración de dicho estabilizante es menor que 300 ppm.