

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 623**

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 12178198 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2546221**

54 Título: **Método para preparar 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:

27.10.2017

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 2 639 623 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 preparar compuestos orgánicos fluorados

ANTECEDENTES DEL INVENTO**(1) Campo del invento**

5 Este invento se refiere a nuevos métodos para preparar HFO-1234yf

(2) Descripción de la técnica relacionada

10 Se ha descrito que los hidrofluorocarburos (HFC's), en particular los hidrofluoroalquenos, tales como tetrafluoropropenos (que incluyen al 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno HFO-1234yf) y al 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze)), son unos eficaces agentes refrigerantes, extintores de incendios, medios de transferencia de calor, agentes propulsores, agentes de espumación, agentes de expansión y soplado, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, fluidos para la eliminación de partículas, fluidos de vehículo, agentes abrasivos de pulimentación, agentes de desecación por desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclos energéticos. A diferencia de los clorofluorocarburos (CFCs) y los hidroclorofluorocarburos (HCFCs), ambos de los cuales dañan potencialmente a la capa de ozono terrestre, los HFCs no contienen cloro y por lo tanto no plantean ninguna amenaza para la capa de ozono.

15 Se conocen diferentes métodos de preparar hidrofluoroalquenos. Por ejemplo la patente de los EE.UU. nº 4.900.874 (de Ihara y colaboradores) describe un método de preparar olefinas que contienen flúor poniendo en contacto hidrógeno gaseoso con alcoholes fluorados. Aunque esto se manifiesta como un procedimiento con rendimiento relativamente alto, la preparación a la escala comercial, el manejo de hidrógeno gaseoso a alta temperatura plantea cuestiones difíciles relacionadas con la seguridad. También, el costo de preparar hidrógeno gaseoso, tal como el de construir una instalación de preparación de hidrógeno in situ, puede ser en muchas situaciones prohibitivo.

20 El documento U.S. Pat. No. 2.931.840 (de Marquis) describe un método de preparar olefinas que contienen cloro por pirolisis de un cloruro metálico y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento es un procedimiento de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del compuesto orgánico de partida se convierte en este procedimiento en productos indeseados y/o no importantes.

25 Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre. Véase Banks y colaboradores., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Tir. 2, páginas 171-174 (1997). También, el documento U.S. Pat. Nº 5.162.594 (de Krespan) divulga un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en la fase líquida para preparar un producto de polifluoroolefina.

30 Henne y colaboradores informaron sobre la síntesis de derivados fluorados de propano y propileno (J. Am. Chem. Soc., 68, 1946, 496-497). Paleta y colaboradores informaron sobre la síntesis de un cloruro de perfluoroalquilo y de algunos clorofluoropropenos (Bulletin de la Societie Chimique de France, 6, 1986, 920-924). Burgin y colaboradores informaron sobre la cinética de una reacción monomolecular de $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CD}_3$ (J. Phys. Chem. A, 105, 2001, 1615-1621).

35 RESUMEN

Los solicitantes han descubierto un método para preparar HFO-1234yf, que comprende convertir químicamente 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano ((HCFC-244bb) en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);
 40 en el que la reacción se lleva a cabo en una fase gaseosa en presencia de un catalizador seleccionado entre el conjunto que se compone de carbono y/o un catalizador basado en un metal, un catalizador basado en níquel y un catalizador basado en paladio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACIÓN

45 Un aspecto beneficioso del presente invento consiste en que él hace posible la preparación de HFO-1234yf usando unas reacciones con una conversión relativamente alta y una selectividad alta. Además, los presentes métodos en ciertas formas de realización preferidas permiten la preparación de HFO-1234yf a partir de unos materiales de partida relativamente atractivos. Por ejemplo, el 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano es un material de partida ventajoso puesto, que se puede manejar de modo relativamente fácil, y se puede preparar haciendo referencia a la información proporcionada en las Secciones I y II siguientes.

I. FLUORACIÓN DEL COMPUESTO DE FÓRMULA IA)

Un compuesto de Fórmula (IA) (IA) $(C(X)_2=CCIC(X)_3)$ en el que cada X es independientemente H o Cl) puede ser fluorado para preparar un compuesto de Fórmula (IAA) $(C(X)_2=CCICF_3)$ en el que cada X es independientemente H o Cl). En ciertas formas de realización preferidas, dicho(s) compuesto(s) es(son) fluorado(s), preferiblemente con HF en una fase gaseosa, para preparar el HFO-1223xf. Preferiblemente esta reacción en fase gaseosa es catalizada por lo menos parcialmente.

La fluoración preferida del compuesto de Fórmula (IA) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la Fórmula (IA) de por lo menos aproximadamente 50%, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 75%, y de manera incluso más preferible de por lo menos 90%. Además, en ciertas formas de realización preferidas, la conversión es de por lo menos 95 %, y más preferiblemente de por lo menos 97 %. Además, en ciertas formas de realización preferidas, la conversión del compuesto de Fórmula (IA) comprende hacer reaccionar dicho compuesto en condiciones eficaces para preparar por lo menos un compuesto de Fórmula (IAA), tal como monoclorotrifluoropropeno (preferiblemente $CF_3CCl=CH_2$ (HFO-1233xf)) con una selectividad de por lo menos aproximadamente 50%, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 70%, de manera más preferible de por lo menos aproximadamente 80%, y de manera incluso más preferible de por lo menos aproximadamente 90%, consiguiéndose en ciertas formas de realización unas selectividades de aproximadamente 95% o mayores.

En general, es posible que la etapa de reacción de fluoración se lleve a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa o en un combinación de fases gaseosas y líquidas y se contempla que la reacción se puede llevar a cabo de manera discontinua, de manera continua o como una combinación de éstas.

Para unas formas de realización en las que la reacción comprende una reacción en fase líquida, la reacción puede ser catalítica o no catalítica. Preferiblemente, se usa un procedimiento catalítico. Se prefieren en ciertas formas de realización un catalizador del tipo de ácido de Lewis, tal como los catalizadores del tipo de halogenuros metálicos, incluyendo halogenuros de antimonio, halogenuros de estaño, halogenuros de talio, halogenuros de hierro y combinaciones de dos o más de éstos. Ciertos cloruros metálicos y fluoruros metálicos son particularmente preferidos. Ejemplos de catalizadores particularmente preferidos de este tipo incluyen $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$ y combinaciones de dos o más de éstos.

En una preferida fluoración en fase gaseosa de compuestos de Fórmula (IA) la reacción es por lo menos parcialmente una reacción catalizada, y se lleva a cabo preferiblemente sobre una base continua introduciendo una corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IA) en uno o más recipientes de reacción, tales como un reactor tubular. En ciertas formas de realización preferidas, la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IA) se precalienta a una temperatura de 80°C a 400°C, más preferiblemente de 150°C hasta 400°C, y en ciertas formas de realización preferiblemente de 300°C, y se introduce en un recipiente de reacción (preferiblemente un reactor tubular), que es mantenido a la temperatura deseada, preferiblemente de 80°C a 700°C, más preferiblemente de 90°C a 600°C, incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización de 400°C a 600°C, más preferiblemente de 450°C a 600°C, en donde ella se pone en contacto preferiblemente con un catalizador y un agente de fluoración tal como HF.

Preferiblemente, el recipiente se compone de unos materiales que son resistentes a la corrosión tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o forros de polímeros fluorados.

Preferiblemente el recipiente contiene un catalizador, por ejemplo un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un catalizador de fluoración apropiado, con medios apropiados para asegurar que la mezcla de reacción se mantenga el deseado intervalo de temperaturas de reacción.

Por lo tanto, se contempla que la etapa de reacción de fluoración se puede preformar usando una amplia variedad de parámetros de procedimiento y condiciones de procedimiento a la vista de las enseñanzas globales aquí contenidas. Sin embargo, se prefiere en ciertas formas de realización que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en la presencia de un catalizador e incluso más preferiblemente de un catalizador basado en cromo (tal como un catalizador de Cr_2O_3), un catalizador basado en hierro (tal como $FeCl_3$ sobre carbono (designado aquí como $FeCl_3/C$ por motivos de conveniencia), y combinaciones de éstos. En unas formas preferidas de realización, el catalizador consiste en una combinación de los dos catalizadores más arriba mencionados en donde el recipiente de reacción contiene en una primera zona el catalizador basado en cromo y en una segunda zona el catalizador basado en hierro. La temperatura de la reacción en la reacción con el catalizador basado en cromo se mantiene preferiblemente en una temperatura de 200°C a 600°C, e incluso más preferiblemente de 250°C a 500°C. La temperatura de la reacción en la zona de reacción con el catalizador basado en hierro se mantiene preferiblemente a una temperatura de 80°C a 300°C e incluso más preferiblemente a una de 100°C a 250°C.

En general, se contempla también que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción para la reacción de fluoración, dependiendo de nuevo de unos factores relevantes tales como el catalizador específico que se use y el producto de reacción que sea el más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superior a la atmosférica, atmosférica o en vacío y en ciertas formas de realización preferidas es de 7 kPa a 1 MPa absolutos (de 1 a 200 psia), y en ciertas formas de realización de 7 kPa a 0,83 Mpa absolutos (de 1 a 120 psia).

En ciertas formas de realización, se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la (la(s) otra(s) alimentación(ciones) al reactor).

Se contempla que la cantidad usada de catalizador puede variar dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada forma de realización.

10 II. FLUORACIÓN DEL COMPUESTO DE FÓRMULA (IAA)

El compuesto de Fórmula (IAA), producido preferiblemente como más arriba se describe, puede ser sometido a otras reacciones de fluoración para preparar HCFC-244bb. Preferiblemente, esta reacción en fase gaseosa es catalizada por lo menos parcialmente.

15 La fluoración del compuesto de Fórmula (IAA) se lleva a cabo preferiblemente en unas condiciones efectivas para proporcionar una conversión de la Fórmula (IAA) de por lo menos aproximadamente 40%, más preferiblemente de por lo menos 50%, e incluso más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 60%. Además, en ciertas formas de realización preferidas, la conversión del compuesto de Fórmula (IA) comprende hacer reaccionar dicho compuesto en condiciones efectivas para preparar HCFC-244bb con una selectividad de por lo menos aproximadamente 70%, más preferiblemente de por lo menos aproximadamente 80%, e incluso más preferiblemente por lo menos aproximadamente 85%, consiguiéndose en ciertas formas de realización unas selectividades de aproximadamente 90% o mayores.

En general, es posible que esta etapa de reacción de fluoración se lleve a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa, o en una combinación de las fases gaseosa y líquida, y se contempla que la reacción se puede llevar a cabo de manera discontinua, de manera continua o en una combinación de éstas.

25 Para unas formas de realización en las que la reacción comprende una reacción en fase líquida, la reacción puede ser catalítica o no catalítica. Preferiblemente, se usa un procedimiento catalítico. Se prefieren en ciertas formas de realización n catalizador del tipo de un ácido de Lewis, tal como catalizadores de halogenuro metálico, que incluyen halogenuros de aluminio, halogenuros de estaño, halogenuros de talio, halogenuros de hierro, y combinaciones de dos o más de éstos. Se prefieren particularmente cloruros metálicos y fluoruros metálicos. Ejemplos de catalizadores particularmente preferidos de este tipo incluyen SbCl₅, SbCl₃, SbF₅, SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃ y combinaciones de dos o más de éstos.

35 En una preferida fluoración en fase gaseosa de compuestos de Fórmula (IAA), la reacción es por lo menos parcialmente una reacción catalizada, y se lleva a cabo preferiblemente sobre una base continua introduciendo una corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IAA) en uno o más recipientes de reacción, tales como un reactor tubular. En ciertas formas de realización preferidas, la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IAA) se precalienta a una temperatura de 50°C a 400°C, y en ciertas formas de realización preferiblemente de 80°C. En otras formas de realización, se prefiere que la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IAA) sea precalentada a una temperatura de 150°C a 400°C, preferiblemente de 300°C. Este vapor de agua, preferiblemente después de haber precalentado, se introduce luego preferiblemente en un recipiente de reacción (preferiblemente un reactor tubular), que se mantiene a la temperatura deseada, preferiblemente de 50°C a 250°C, más preferiblemente de 50°C a 150°C, en donde se pone en contacto preferiblemente con un catalizador y un agente de fluoración, tal como HF.

Preferiblemente, el recipiente se compone de materiales que son resistentes a la corrosión tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o forros de polímeros fluorados.

45 Preferiblemente, el recipiente contiene un catalizador, por ejemplo un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un apropiado catalizador de fluoración, con unos medios apropiados para asegurar que la mezcla de reacción se mantenga aproximadamente dentro del deseado intervalo de temperaturas de reacción.

50 Por lo tanto, se contempla que la etapa de reacción de fluoración se puede preformar usando una amplia diversidad de parámetros de procedimiento y de condiciones de procedimiento a la vista de las enseñanzas globales contenidas en el presente contexto. Sin embargo, se prefiere en ciertas formas de realización que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de un catalizador, e incluso más preferiblemente como un catalizador basado en Sb, tal como un catalizador que se compone de aproximadamente 50% en peso de SbCl₅/C. Otros catalizadores que se pueden usar incluyen: de aproximadamente 3 to

aproximadamente 6% en peso de FeCl_3/C ; SbF_5/C ; aproximadamente 20% en peso de SnCl_4/C ; aproximadamente 23% en peso de TiCl_4/C ; y carbono activado. Preferiblemente, el catalizador comprende SbCl_5/C previamente tratado con Cl_2 y HF.

5 En general se contempla también que se puede usar una amplia diversidad de presiones de reacción para la reacción de fluoración, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se use y el producto de reacción que sea el más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superior a la atmosférica, atmosférica o en vacío y en ciertas formas de realización es de 7 kPa a 1 MPa absolutos (de 1 a 200 psia), más preferiblemente en ciertas formas de realización de 7 kPa a 0.83 MPa absolutos (de 1 a 120 psia).

10 En ciertas formas de realización se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la(s) otra(s) alimentación(ciones) en el reactor.

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

III. DESHIDROHALOGENACIÓN DE HCFC-244bb

15 En ciertas formas de realización, la corriente que contiene HCFC-244bb se precalienta a una temperatura de 150°C a 400°C, preferiblemente de aproximadamente 350°C, y se introduce en un recipiente de reacción, que se mantiene aproximadamente a la temperatura deseada, preferiblemente de 200°C a 700°C, más preferiblemente de 300°C a 700°C, más preferiblemente de 300°C a 450°C, y más preferiblemente en ciertas formas de realización de 350°C a 450°C.

20 Preferiblemente el recipiente se compone de unos materiales que son resistentes a la corrosión tales como y/o forros de polímeros fluorados. El catalizador presente en el recipiente puede ser por ejemplo un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un apropiado catalizador de deshidrohalogenación, con métodos apropiados para calentar la mezcla de reacción a aproximadamente a la deseada temperatura de reacción.

25 Por lo tanto, se contempla que la etapa de reacción de deshidrohalogenación se puede preformar usando una amplia variedad de parámetros de procedimiento y condiciones de procedimiento a la vista de las enseñanzas globales contenidas en el presente texto.

30 Esta etapa de reacción comprende una reacción en fase gaseosa en la presencia de un catalizador basado en carbono y/o en un metal (preferiblemente carbono activado), un catalizador basado en níquel (tal como una malla de Ni), un catalizador basado en paladio (tal como paladio sobre carbono y paladio sobre óxidos de aluminio). Desde luego, se pueden usar en combinación dos o más de cualesquiera de estos catalizadores, u otros catalizadores que no se hayan mencionado en el presente caso.

35 La reacción de deshidrogenación en fase gaseosa, se puede realizar, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa del HCFC-244bb en un apropiado recipiente de reacción o reactor. Preferiblemente, el recipiente se compone de unos materiales que son resistentes a la corrosión tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o unos forros de polímeros fluorados. El catalizador puede ser, por ejemplo, un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un apropiado catalizador de deshidrohalogenación, con unos medios apropiados para calentar la mezcla de reacción a aproximadamente la deseada temperatura de reacción.

40 Aunque se contempla que se puede usar una amplia diversidad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción que sea el más deseado, se prefiere generalmente que la temperatura de reacción para la etapa de deshidrohalogenación sea de 200°C a 800°C, más preferiblemente de 400°C a 800°C, e incluso más preferiblemente de 400°C a 500°C, y más preferiblemente en ciertas formas de realización de 300°C a 500°C.

45 En general se contempla también que se puede usar una amplia diversidad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción que sea el más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo superior a la atmosférica o un vacío, y en ciertas formas de realización preferidas es de 7 kPa a 1 Mpa absolutos (de 1 a 200 psia), e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización de 7 kPa a 0,83 Mpa absolutos (de 1 a 120 psia).

50 En ciertas formas de realización se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la(s) otra(s) alimentación(ciones) al reactor. Cuando se usa dicho diluyente se prefiere generalmente que el HCFC-244bb comprenda aproximadamente 50% o más que 99% en peso basado en el peso combinado del diluyente y del HCFC-244bb.

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

- 5 Preferiblemente en dichas formas de realización de deshidrofluoración, que se describen en esta sección, la conversión de HCFC-244bb es por lo menos de aproximadamente 60%, más preferiblemente por lo menos de aproximadamente 75%, e incluso más preferiblemente por lo menos aproximadamente 90%. Preferiblemente, en dichas formas de realización la selectividad para HFO-1234yf es por lo menos de aproximadamente 50%, más preferiblemente por lo menos de aproximadamente 70% y más preferiblemente por lo menos de aproximadamente 80%.

EJEMPLOS

- 10 Unas características adicionales del presente invento se proporcionan en los siguientes Ejemplos que no se deberán contemplar como que limiten a las reivindicaciones de ninguna de las maneras.

Ejemplo 1 (de referencia)

Preparación de $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (2,3-dicloro-1-propeno) a partir de $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$

- 15 Aproximadamente 8.500 gramos de 1,2,3-tricloropropano y aproximadamente 88,0 gramos de Aliquat 336 se cargaron dentro de un recipiente de vidrio con una capacidad de 30 litros, equipado con un árbol y paletas agitadoras de TEFLON®, calentado con serpentines de cobre revestidos internamente con TEFLON® y un baño refrigerante/calentador en circulación y un condensador refrigerado. La mezcla se calentó luego a aproximadamente 73°C con agitación a velocidad mediana. A esta temperatura, se añaden aproximadamente 10.000 gramos de una solución al 25% en peso de NaOH/H₂O dentro del reactor de un recipiente separado a lo largo de un período de tiempo de 2 hora. El pH se mantuvo en aproximadamente 14. Después de la adición, se vigiló el progreso de la adición por GC y GC/MS. La conversión de 1,2,3-tricloropropano fue de aproximadamente 97,5% y la selectividad para $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ fue de aproximadamente 95,4%. Después del tiempo de reacción estipulado, la mezcla se enfrió y se añadieron a la mezcla aproximadamente 4,0 litros de agua destilada e ionizada. La mezcla se agitó durante aproximadamente 10 minutos y se dejó separar. El producto de la capa inferior (punto de ebullición de 20 aproximadamente 92,5°C) se vació y destiló para aislar sustancialmente un producto de pureza. El rendimiento crudo antes de la destilación fue de aproximadamente 6.408 gramos (pureza según GC de aproximadamente 93%).
- 25

Ejemplo 2 (de referencia)

Preparación de $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ a partir de $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$

- 30 Se burbujeó cloro dentro de aproximadamente 82,4 g de 2,3-dicloropropeno a aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30 °C con la ayuda de un enfriamiento con baño de hielo hasta que persistiese un color amarillo pálido durante aproximadamente 45 minutos. El producto crudo en una cantidad de aproximadamente 130,4 g, se componía de aproximadamente 93,6% de $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y aproximadamente 2,6% de 2,3-dicloropropeno.

- 35 Quinientos gramos de $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ se cargaron dentro de un fotoreactor. La camisa para el reactor así como la la camisa para la lámpara de UV de 450 W se enfriaron a aproximadamente 15°C usando un baño de enfriamiento circulante. A total de aproximadamente 150 g de cloro se burbujeó dentro del líquido orgánico a lo largo de un período de aproximadamente 2 horas. El producto crudo pesó aproximadamente 591 g. El análisis por GC indicó una conversión de aproximadamente 54,4% y una selectividad para el deseado $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ de aproximadamente 87%. La destilación proporcionó $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ en una pureza de 99%.

Ejemplo 3 (de referencia)

Preparación de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ a partir de $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

- 45 Aliquat-336® (aproximadamente 0,26 g) y aproximadamente 24,8 g de $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ se agitaron rápidamente a la temperatura ambiente mientras que se añadían 20 g de NaOH acuoso al 25% durante 19 minutos. Se continuó la agitación durante una noche antes de añadir 30 ml de agua y permitir que las fases se separasen. La fase orgánica inferior, en una cantidad de aproximadamente 19,8 g, era $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ puro en aproximadamente 97,5% según el análisis por GC (rendimiento 96%). Antes de la fluoración se destiló (p.eb. de aproximadamente 69 a aproximadamente 72 °C aproximadamente 4 kPa, 30 mm Hg) para retirar cualquier catalizador de transferencia de fases. H RMN: δ 4,41 (s) ppm.

Ejemplo 4 (de referencia)**Transformación de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ (HFO-1233xf) catalizada selectivamente en fase gaseosa**

Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel que tiene una longitud de 56 cm (22 pulgadas) y un diámetro de 1 cm (1/2 pulgada) se carga con aproximadamente 120 cc (cm^3) de un catalizador o de una mezcla de dos catalizadores. En el caso de una mezcla, el catalizador de Cr_2O_3 se mantiene dentro de la zona inferior del reactor a una temperatura constante de aproximadamente 270°C - 500°C , y el otro catalizador, tal como uno de FeCl_3/C , se mantiene en las zonas central y superior del reactor a una temperatura constante de aproximadamente 120°C - 220°C . El reactor está montado dentro de un aparato calentador con tres zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se lee mediante unos termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La zona inferior del reactor se conecta con un pre-calentador, que se mantiene a 300°C por calentamiento eléctrico. El HF líquido se alimenta desde un cilindro dentro del pre-calentador a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de líquido y una válvula de control de investigación, con 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 310 kPa manométricos (45 psig) aplicando presión de N_2 gaseoso anhidro dentro del espacio de cabeza del cilindro. Se alimentan de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 g/h de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ como un líquido a través de un tubo sumergible desde un cilindro bajo una presión de N_2 de aproximadamente 310 kPa manométricos (45 psig). El material orgánico circula desde el tubo sumergible hasta el pre-calentador (mantenido a aproximadamente 250°C) a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de líquido y una válvula de control de investigación con un caudal constante de 1-1.000 g/h. El compuesto orgánico se alimenta también en forma de un gas mientras que se calienta a aproximadamente 220°C el cilindro que contiene el compuesto orgánico. El gas que sale del cilindro se hace pasar a través de una válvula de aguja y de un controlador del caudal másico dentro del pre-calentador. La conducción de compuestos orgánicos desde el cilindro hasta el pre-calentador se mantiene en aproximadamente 200°C , envolviendo con unos elementos de rastreo por calor y calentadores eléctricos a temperatura constante. Todos los cilindros de alimentación se montan sobre unas básculas para vigilar su peso por diferencia. Los catalizadores se secan a la temperatura de reacción durante un período de aproximadamente 8 horas y luego se tratan previamente con alrededor de 50 g/h de HF bajo una presión atmosférica durante un período de aproximadamente 6 horas y luego bajo 350 kPa manométricos (50 psig) durante otro período de aproximadamente 6 horas antes de entrar en contacto con una alimentación de compuesto orgánico que contiene $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$. Las reacciones se realizan a una presión constante del reactor de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 MPa manométrico (150 psig) controlando la circulación de gases de salida procedentes del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Los gases que salen del reactor se analizan mediante unas GC y GC/MS on line conectadas a través de una disposición de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ es de aproximadamente 70 a aproximadamente 100% y la selectividad para 1233xf es de aproximadamente 80% hasta aproximadamente 95%, respectivamente. El producto se recoge haciendo circular los gases de salida procedentes del reactor a través de una solución depuradora que comprende de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 60% en peso de KOH en agua y luego atrapando los gases de salida procedentes del depurador en un cilindro mantenido en hielo seco o en N_2 líquido. El producto, 1233xf es luego aislado sustancialmente por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 1.

Tabla 1: Transformación de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl} + 3\text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2 + 3\text{HCl}$)

#	Catalizador	T, °C	Caudal HF, g/h	Caudal $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, g/h	Conv.% de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	% Selec. para 1233xf
1	10% v/v Cr_2O_3 - 90% v/v FeCl_3/C	350/150	50	12	79	81
2	20% v/v Cr_2O_3 - 80% v/v FeCl_3/C	350/150	50	12	83	86
3	30% v/v Cr_2O_3 - 70% v/v FeCl_3/C	350/150	50	12	89	96
4	30% v/v Cr_2O_3 - 70% v/v FeCl_3/C	350/150	70	12	79	93
5	30% v/v Cr_2O_3 - 70% v/v FeCl_3/C	345/170	50	25	85	90
6	Cr_2O_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 cc; presión, 10 kPa manométricos (1,5 psig);

Ejemplos 5A y 5 B (de referencia)**Fluoración catalítica en fase líquida de $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ (1233xf) con HF para dar $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (244bb)****Ejemplo 5A (de referencia)**

5 Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de 1233xf y aproximadamente 75 gramos de SbCl_5 se cargaron en un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a una temperatura de aproximadamente 80°C durante alrededor de 3 horas bajo una presión de aproximadamente 4 MPa manométricos (aproximadamente 620 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 0°C y luego se añadieron con lentitud aproximadamente 300 ml de agua dentro del autoclave durante un período de aproximadamente 45 min. Después de la adición completa de agua mediando agitación, el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y luego los gases de cabeza se transfirieron a otro cilindro colector. El rendimiento de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ fue de aproximadamente 90% con un nivel de conversión de 1233xf de aproximadamente 98%. Los otros subproductos mayoritarios fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (2%) y un isómero no identificado de un compuesto de C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (8%).

Ejemplo 5B (de referencia)

15 Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de 1233xf, y aproximadamente 75 gramos de SbCl_5 se cargaron en un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante aproximadamente 3 horas bajo una presión de aproximadamente 4 MPa manométricos (aproximadamente 625 psig). Después de la reacción el reactor se enfrió a aproximadamente 45°C y luego la mezcla gaseosa de cabeza se hizo pasar a través de una columna empaquetada con KF, NaF o Al_2O_3 (350 g) bien secada, mantenida a aproximadamente 80°C , para separar el HF desde la corriente gaseosa. Los gases que salían de la columna se recogen en un cilindro mantenido dentro de un baño de hielo seco (-70°C). El rendimiento de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ fue de 87% con un nivel de conversión de 1233xf de 93%. Los otros subproductos mayoritarios fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (1%) y un isómero no identificado de un compuesto de C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (7%). El producto, $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ se aisló por destilación con una pureza de 98%.

Ejemplo 6 (de referencia)**Fluoración catalítica en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ (1233xf) con HF para dar $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (244bb)**

Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel de 56 cm (22 pulgadas) (diámetro 1 cm, 1/2 pulgada) se cargó con aproximadamente 120 cc de un catalizador. El reactor se montó dentro de un calentador con tres zonas (superior, central, e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante un termopar de 5 puntos hecho a medida en el interior de la zona central del reactor. La entrada del reactor se conectó con un pre-calentador, que se mantuvo a aproximadamente 300°C por calentamiento eléctrico. El compuesto orgánico (1233xf) se alimentó desde un cilindro mantenido a 70°C a través de un regulador, una válvula de aguja y un medidor del caudal másico de gas. La conducción de compuestos orgánicos hasta el pre-calentador se rastreó por calor y se mantuvo a una temperatura constante de aproximadamente 73°C mediante calentamiento eléctrico para impedir la condensación. Se usó N_2 como diluyente en algunos casos y se alimentó desde un cilindro a través de un regulador y un controlador del caudal másico dentro del pre-calentador. Todos los cilindros de alimentación se montaron sobre unas básculas para vigilar su peso por diferencia. Las reacciones se realizaron a una presión constante en el reactor de aproximadamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 700 kPa manométricos (aproximadamente 100 psig) controlando la circulación de los gases de salida procedentes del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Las mezclas gaseosas que salían del reactor se analizaron mediante unas GC y GC/MS on line conectadas a través de unas disposiciones de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de 1233xf fue de aproximadamente 50% a aproximadamente 65% y la selectividad para el isómero 244 ($\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$) fue de aproximadamente 90% a aproximadamente 93% dependiendo de las condiciones de reacción usando 120 cc de SbCl_5/C al 50% en peso como catalizador a aproximadamente 65°C hasta aproximadamente -85°C con un caudal de HF de aproximadamente 50 g/h y un caudal de compuesto orgánico de aproximadamente 15 g/h. No se observó $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ en las condiciones de reacción. El catalizador se trata previamente en primer lugar con 50 g/h de HF a aproximadamente 65°C durante aproximadamente 2 horas y luego con aproximadamente 50 g/h de HF y aproximadamente 200 sccm (cm^3 en condiciones normales) de Cl_2 a aproximadamente 65°C durante aproximadamente 4 horas. Después del tratamiento previo se hacen circular aproximadamente 50 sccm de N_2 durante un período de tiempo de aproximadamente 40 minutos a través del lecho de catalizador para arrastrar el cloro libre desde la superficie del reactor antes de que interactúe con la alimentación de compuesto orgánico (1233xf). Un tratamiento previo se considera importante para muchas formas de realización del invento. Los productos se recogieron haciendo circular los gases de salida procedentes del reactor a través de una solución de agente depurador de KOH acuoso al 20-60% en peso y luego atrapando los gases de salida procedentes del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o N_2 líquido. Los productos se aislaron luego por destilación. Se usaron como catalizador aproximadamente 50% en peso de SbCl_5/C , de 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 carbón activado tales como Shiro saga, Calgon, Norit y Aldrich, a desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 150°C . Entre todos los catalizadores usados para esta reacción se

encontró que se prefiere generalmente SbCl_5/C tratado previamente con Cl_2 y HF en términos de actividad. Los resultados de usar SbCl_5 como catalizador se muestran en la Tabla 2.

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

#	Cat	T, °C	Conv. de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf)	Selec. para $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$
1	10% en peso de SbCl_5/C	60	15	100
2	20% en peso de SbCl_5/C	60	21	98
3	30% en peso de SbCl_5/C	60	32	98
4	50% en peso de SbCl_5/C	60	55	97
5	50% en peso de SbCl_5/C	80	62	93
6	50% en peso de SbCl_5/C	100	56	87
7	60% en peso de SbCl_5/C	60	59	91
8	50% en peso de SbCl_5 / Carbón activado NORIT RFC 3	60	34	92
9	50% en peso de SbCl_5 / Carbón activado Shiro Saga	60	56	96
10	50% en peso de SbCl_5 / Carbón activado Aldrich	60	57	94

- 5 Condiciones de reacción: Caudal de 1233xf, 150 sccm; Caudal de HF 50 g/h; Presión, 17-37 kPa manométricos (2,5-5,3 psig); en 1-5 reacción(ones) se usa carbón activado Calgon como el soporte de catalizador; Catalizador, 120 cc. Todos los catalizadores se tratan previamente con Cl_2 y HF antes de entrar en contacto con 1233xf.

Ejemplo 7

Conversion de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ en $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ en fase gaseosa

- 10 Un reactor de fase gaseosa con tubo Monel de 56 cm (22 pulgadas) (diámetro 1 cm, 1/2 pulgada) se cargó con aproximadamente 120 cc de un catalizador. El reactor se montó dentro de un calentador con tres zonas (superior, central, e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante unos termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La entrada del reactor se conectó con un pre-calentador que se mantuvo a aproximadamente 300°C por calentamiento eléctrico. El compuesto orgánico ($\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$) se alimentó desde un cilindro mantenido a aproximadamente 65°C a través de un regulador, una válvula de aguja y un medidor del caudal másico de gas. La conducción de compuestos orgánicos hasta el pre-calentador se rastreó por calor y se mantuvo a una temperatura constante de desde aproximadamente 65°C hasta aproximadamente 70°C por calentamiento eléctrico para evitar la condensación. El cilindro de alimentación se montó sobre unas básculas para vigilar su peso por diferencia. Las reacciones se llevaron a cabo a una presión constante del reactor de aproximadamente 0 a aproximadamente 700 kPa manométricos (aproximadamente 100 psig) controlando la circulación de los gases de salida del reactor mediante otra válvula de control de investigación. La mezcla gaseosa que salía del reactor se analizó mediante unas GC y GC/MS on line conectadas a través de una disposición de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ fue de casi 98% y la selectividad para HFO-1234yf fue de aproximadamente 69% a aproximadamente 86% dependiendo de las condiciones de reacción. Los productos se recogieron haciendo circular los gases de salida del reactor a través de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 60% en peso de una solución depuradora de KOH acuoso y luego atrapando los gases de salida procedentes del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o N_2 líquido. Los productos se aislaron luego por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 3.
- 25

Tabla 3: Transformación catalizada de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ en HFO-1234yf

#	Cat	T, °C	Caudal, $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (isómero 244) sccm	Conversión de 244	1234yf (Selec.%)
1	A	400	150	100	46
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, 17-37 kPa manométricos (2,5-5,3 psig); Catalizador, 100 cc, A es NORIT RFC 3; B es carbón activado Shiro-Saga; C es carbón activado Aldrich; D es carbón activado Calgon; carbón activado; E es 0,5% en peso de Pd/C; F es 0,5% en peso de Pt/C; G es malla de Ni; Temperatura del cilindro de compuesto orgánico-65°C; Conducción de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (244) hasta el pre-calentador-60°C; Pre-calentador, 350°C; P-5 psig.

Ejemplo 8 (de referencia)

Transformación catalizada selectivamente de $\text{CCl}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ en $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ (HFO-1233xf) en fase gaseosa

Un reactor de fase gaseosa con tubo Monel de 56 cm (22 pulgadas) (diámetro 1 cm, 1/2 pulgada) se cargó con aproximadamente 120 cc de un catalizador o una mezcla de dos catalizadores. En el caso de una mezcla, el catalizador de Cr_2O_3 se mantiene dentro de la zona inferior del reactor a una temperatura sustancialmente constante de aproximadamente 270°C a aproximadamente 500°C y el otro catalizador tal como uno de FeCl_3/C se mantiene en las zonas central y superior del reactor a una temperatura sustancialmente constante de aproximadamente 120°C a aproximadamente 220°C. El reactor se montó dentro de un aparato calentador con tres zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante unos termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La zona inferior del reactor se conectó con un pre-calentador que se mantuvo a aproximadamente 300°C por calentamiento eléctrico. El HF líquido se alimentó desde un cilindro dentro del pre-calentador a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de gas y una válvula de control de investigación a un caudal sustancialmente constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 g/h. El cilindro de HF se mantuvo a una presión sustancialmente constante de aproximadamente 310 kPa (aproximadamente 45 psig) aplicando una presión de N_2 gaseoso anhidro dentro del espacio de cabeza del cilindro. Un caudal de alimentación de aproximadamente 10 g/h a aproximadamente 1.000 g/h de $\text{CCl}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ se alimentó como un líquido a través del tubo sumergible desde un cilindro bajo una presión de N_2 aproximadamente 310 kPa manométricos (aproximadamente 45 psig). El compuesto orgánico se hizo circular desde el tubo sumergible hasta el pre-calentador (mantenido a aproximadamente 250°C) a través de válvula de aguja, un medidor del caudal másico de gas y una válvula de control de investigación a un caudal sustancialmente constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 g/h. El compuesto orgánico se alimenta también como un gas mientras que se calienta el cilindro que contiene el compuesto orgánico a aproximadamente 220°C. El efluente gaseoso procedente del cilindro se hace pasar a través de una válvula de aguja y de un controlador del caudal másico dentro del pre-calentador. La conducción de compuestos orgánicos desde el cilindro hasta el pre-calentador se mantuvo a aproximadamente 200°C envolviendo con elementos de rastreo por calor a temperatura constante y de calentamiento eléctrico. Todos los cilindros de alimentación se montaron sobre unas básculas para vigilar su peso por diferencia. Los catalizadores se secaron a la temperatura de reacción a lo largo de un período de aproximadamente 8 horas y luego se trataron previamente con aproximadamente 50 g/h de HF bajo una presión atmosférica a lo largo de un período de 6 horas y luego bajo una presión de HF aproximadamente 350 kPa manométricos (aproximadamente 50 psig) de un período de 6 horas antes de entrar en contacto con la alimentación de compuesto orgánico, $\text{CCl}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$. Las reacciones se realizaron a una presión sustancialmente constante del reactor que fluctuaba de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 MPa manométricos (aproximadamente 150 psig) controlando la circulación de gases de salida del reactor por medio de otra válvula de control de investigación. Los gases que salían del reactor se analizaron por unas GC y GC/MS on line conectadas a través de unas disposiciones de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de $\text{CCl}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ estaba situada en el intervalo de aproximadamente 90% a aproximadamente 100% y la selectividad para $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ (1233xf) era de aproximadamente 79%. El efluente contenía por añadidura HFO-1243zf en una proporción de aproximadamente 7,7%, el isómero 1232 en una proporción de aproximadamente 1,3%, y el 1223 en una proporción de aproximadamente 0,8%, y un subproducto no identificado. El producto se recogió haciendo circular los gases de salida del reactor a través de 20-60% en peso de una solución acuosa depuradora de KOH y luego atrapando los gases de salida del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o N_2 líquido. El producto, 1233xf fue luego aislado sustancialmente por destilación. Usando solamente un catalizador de Cr_2O_3 , se consiguió una selectividad de aproximadamente 68% para 1233xf con un nivel de conversión de aproximadamente 79%.

Ejemplos 9A - 9D (de referencia)**Fluoración catalítica en fase líquida directa de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ con HF para dar $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ (isómero 244)****Ejemplo 9A**

5 Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y aproximadamente 75
 10 gramos de SbCl_5 se cargaron dentro de un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a
 aproximadamente 80°C durante aproximadamente 3 horas bajo una presión de aproximadamente 4,2 MPa
 (aproximadamente 610 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 40°C y luego se
 añadieron lentamente dentro del autoclave aproximadamente 300 ml de agua a lo largo de un período de
 aproximadamente 45 min. Después de la completa adición de agua mediando agitación, el reactor se enfrió a
 aproximadamente la temperatura ambiente y luego los gases de cabeza se transfirieron a otro cilindro colector. El
 rendimiento de $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ fue de aproximadamente 89% con un nivel de conversión de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ de
 aproximadamente 88%. Los otros subproductos mayoritarios fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (2%), y un isómero no identificado
 de un compuesto de C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (8%).

Ejemplo 9B

15 Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y aproximadamente 75
 20 gramos de SbCl_5 se cargaron dentro de un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a
 aproximadamente 100°C durante aproximadamente 3 horas bajo una presión de aproximadamente 4,72 MPa
 manométricos (aproximadamente 685 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 40°C y
 luego se añadieron lentamente dentro del autoclave aproximadamente 300 ml de agua a lo largo de un período de
 aproximadamente 45 minutos. Después de la completa adición de agua, mediando agitación, el reactor se enfrió a la
 temperatura ambiente y luego los gases de cabeza se transfirieron a otro cilindro colector. El rendimiento de
 $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ fue de aproximadamente 78% con un nivel de conversión de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ de aproximadamente
 100%. Los otros subproductos mayoritarios fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (aproximadamente 4%), y un isómero no identificado
 de un compuesto de C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (aproximadamente 13%).

Ejemplo 9C

25 Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y aproximadamente 75
 30 gramos de SbCl_5 se cargaron dentro de un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a
 aproximadamente 125°C durante aproximadamente 6 horas bajo una presión de aproximadamente 825 psig.
 Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 40°C y luego se añadieron lentamente dentro del
 autoclave aproximadamente 300 ml de agua a lo largo de un período de aproximadamente 45 min. Después de la
 completa adición de agua, mediando agitación, el reactor se enfrió a aproximadamente la temperatura ambiente y
 luego los gases de cabeza se transfirieron a otro cilindro colector. Los productos mayoritarios fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$
 (aproximadamente 53%) y $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ (aproximadamente 25%) con un nivel de conversión de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ de
 aproximadamente 100%. Los otros subproductos mayoritarios fueron y un isómero no identificado de un compuesto
 35 de C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (8%) y alquitrán.

Ejemplo 9D

Aproximadamente 327 gramos HF, aproximadamente 50 gramos de $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, y aproximadamente 75 g de
 SbCl_5 se cargaron dentro de un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a
 40 aproximadamente 150°C durante aproximadamente 6 horas bajo una presión de aproximadamente 825 psig.
 Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 40°C y luego se añadieron lentamente
 aproximadamente 300 ml de agua dentro del autoclave a lo largo de un período de aproximadamente 45 minutos.
 Después de la completa adición de agua mediando agitación, el reactor se enfrió a aproximadamente la temperatura
 ambiente y luego los gases de cabeza se transfirieron a otro cilindro colector. Los productos mayoritarios fueron
 45 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (aproximadamente 57%) y $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ (aproximadamente 15%) con un nivel de conversión de
 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ de aproximadamente 100%. Los otros subproductos mayoritarios fueron y un isómero no identificado
 de un compuesto de C4 de la fórmula general, $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{F}_4$ (aproximadamente 11%) y alquitrán.

Ejemplo 10 (de referencia)**Conversión catalítica de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ en $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$**

50 Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel que tiene una longitud de 56 cm (22 pulgadas) y un diámetro de 1 cm
 (1/2 pulgada) se cargó con 120 cc de un catalizador. El reactor se montó dentro de un aparato calentador con tres
 zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante unos termopares de 5 puntos hechos
 a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La entrada del reactor se conectó a un pre-calentador, que se
 mantuvo en aproximadamente 300°C por calentamiento eléctrico. Un compuesto orgánico (245cb) se alimentó
 desde un cilindro mantenido a aproximadamente 65°C a través de un regulador, una válvula de aguja, y un medidor
 55 del caudal másico de gas. La conducción de compuestos orgánicos hasta el pre-calentador se rastreó por calor y se

5 mantuvo a una temperatura constante de aproximadamente 65°C a aproximadamente 70°C por calentamiento eléctrico para evitar la condensación. El cilindro de alimentación se montó sobre unas básculas para vigilar su peso por diferencia. Las reacciones se realizaron a una presión sustancialmente constante de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,7 MPa manométricos (100 psig). Las mezclas gaseosas que salían del reactor se analizaron por GC y GC/MS on line conectadas a través de una disposición de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de 245cb estaba en el intervalo de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% y la selectividad para 1234yf estaba en el intervalo de 90% a aproximadamente 100% dependiendo de las condiciones de reacción. Los productos se recogieron haciendo circular los gases de salida del reactor a través de 10-20-60-% en peso de una solución depuradora de KOH acuoso y luego atrapando los gases de salida del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o N₂ líquido. Los productos se aislaron luego por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 4.

Tabla 4: Transformación de CF₃CF₂CH₃ en 1234yf

#	Cat	T, °C	H ₂ , sccm	CF ₃ CF ₂ CH ₃ (245cb) sccm	Conversión de 24Scb,%	1234yf (Selec.%)
1	A	575	0	65	79	63
2	B	575	0	68	82	57
3	C	575	0	73	73	61
4	D	575	0	68	84	59
5	D	575	20	68	89	73
6	E	550	0	69	92	53
7	F	550	0	67	93	33
8	G	550	0	69	73	46

Condiciones de reacción: Presión, 17-37 kPa manométricos (2,5-5,3 psig); catalizador, 100 cc, A es NORIT RFC 3; B es carbón activado Shiro-Saga; C es carbón activado Aldrich; D es carbón activado Calgon; E es 0,5% en peso de Pd/C; F es 0,5% en peso de Pt/C; G es malla de Ni; La temperatura del cilindro de compuesto orgánico es de aproximadamente 65°C; la conducción de CF₃CF₂CH₃ (245cb) hasta el calentador se mantiene a aproximadamente 50°C; La temperatura del precalentador se mantiene a aproximadamente 350°C; no se usa circulación de N₂; la presión se mantiene a aproximadamente 20 kPa manométricos (3 psig).

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar compuestos orgánicos fluorados que comprende convertir 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb) en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf);
5 en donde la reacción se lleva a cabo en una fase gaseosa en la presencia de un catalizador seleccionado del conjunto que se compone de un catalizador de carbono y/o basado en un metal, un catalizador basado en níquel y un catalizador basado en paladio.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción es de 200°C a 800°C.
3. El método de la reivindicación 2, en el que la temperatura de reacción es de 400°C a 800°C.
4. El método de la reivindicación 2, en el que la temperatura de reacción es de 400°C a 500°C.
- 10 5. El método de la reivindicación 2, en el que la temperatura de reacción es de 300°C a 500°C.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión de reacción es de 7 kPa a 1 MPa absolutos (de 1 a 200 psia).
7. El método de la reivindicación 6 en el que la presión de reacción es de 7 kPa a 0,83 MPa absolutos (de 1 a 120 psia).
- 15 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la conversión de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb) es por lo menos de 60%.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) es por lo menos de 50%.