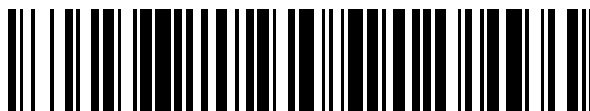


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 871**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 17/087 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
C07C 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2008 PCT/US2008/074033**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2009 WO09026526**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2008 E 08798495 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2178814**

54 Título: **Método para producir olefinas fluoradas**

30 Prioridad:

22.08.2007 US 957193 P
21.08.2008 US 196207

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PHILLIPS, STEVEN;
FLEMING, KIM;
DUBEY, RAJESH;
BORTZ, CHERYL y
MUKHOPADHYAY, SUDIP

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 655 871 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 olefinas fluoradas

5 Antecedentes de la invención

(1) Campo de la invención:

Esta invención se refiere a métodos novedosos para preparar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf).

10

(2) Descripción de la técnica relacionada:

Los hidrofluorocarbonos (HFC), en particular los hidrofluoroalquenos tales como tetrafluoropropanos (incluyendo, particularmente, 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) se han divulgado como refrigerantes eficaces, extintores de incendios, medios de transferencia de calor, gases inertes, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, líquidos de eliminación de particulados, líquidos de vehículo, agentes abrasivos tamponantes, agentes de secado por desplazamiento y líquidos de trabajo del ciclo de potencia. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), ambos cuales dañan potencialmente la capa de ozono de la tierra, los HFC no contienen cloro y, por tanto, no representan una amenaza para la capa de ozono.

15

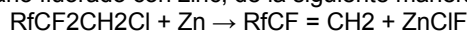
20

Se conocen varios métodos de preparación de hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 4.900.874 (Ihara *et al.*) describe un método de preparación de olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas de hidrógeno con alcoholes fluorados. Aunque esto parece ser un proceso de rendimiento relativamente elevado, para la producción a escala comercial, la manipulación del gas hidrógeno a altas temperaturas genera difíciles cuestiones relacionadas con la seguridad. Además, el coste de producción del gas hidrógeno, tal como construir una planta de hidrógeno en el sitio, puede ser en muchas situaciones prohibitivo.

25

La patente '874 también describe en los antecedentes un proceso para producir olefinas fluoradas por un proceso que incluye hacer reaccionar un alcano fluorado con zinc, de la siguiente manera:

30



Sin embargo, esta reacción se identifica con diversas desventajas incluyendo (1) que tiene una baja tasa de reacción basada en el uso de un cloruro, (2) la necesidad de desechar el disolvente orgánico típicamente usado en dichas reacciones, y (3) el problema de tener que desechar el subproducto de haluro de zinc.

35

El documento WO 2007/079431 describe un método de preparación de HFO-1234yf.

La patente Estados Unidos n.º 2.931.840 (Marquis) describe un método de preparación de olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este proceso es un proceso de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy alto del material de partida orgánico se convierte en este proceso en subproductos indeseados y/o no importantes, incluyendo una cantidad considerable de negro de carbón. El negro de carbón no es simplemente indeseado, tiende a desactivar el catalizador usado en el proceso.

40

Se ha descrito la preparación de R-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre. Véase, Banks, *et al.*, *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 82, Iss. 2, pág. 171-174 (1997). Además, la patente de Estados Unidos n.º 5.162.594 (Krespan) divulga un proceso donde se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefina.

45

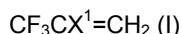
A pesar de los contenidos anteriores, los solicitantes aprecian una necesidad continuada de métodos de preparación eficaz de HFO-1234yf.

50

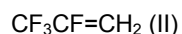
Sumario de la invención

Los solicitantes han descubierto un método para producir HFO-1234yf, que comprende convertir al menos un compuesto de fórmula (I):

55



en al menos un compuesto de fórmula (II)



donde X¹ es Cl, Br o I, como se define por la reivindicación 1. En ciertas realizaciones preferidas, X¹ es Cl.

60

En un amplio aspecto, se contempla que puede usarse una amplia diversidad de condiciones de reacción para la etapa de conversión. Por ejemplo, se contempla que la etapa de conversión puede comprender, en ciertas realizaciones, una reacción en fase gaseosa, con o sin catalizador, una reacción en fase líquida, con o sin catalizador, y combinaciones de estas dos. Sin embargo, los solicitantes han descubierto que pueden obtenerse resultados excepcionales de acuerdo con ciertas realizaciones en que la etapa de conversión comprende al menos una primera etapa de reacción seguida por una segunda etapa de reacción para conseguir niveles globales

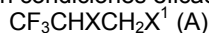
65

relativamente elevados de conversión del compuesto de fórmula (I) y selectividad global relativamente elevada para el compuesto de fórmula (II).

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Un aspecto beneficioso de la presente invención es que posibilita la producción de HFO-1234yf a partir de materiales de partida relativamente atractivos, y en realizaciones preferidas, los presentes métodos son capaces de conseguir niveles muy deseables de conversión de los materiales de partida proporcionando al mismo tiempo altos niveles de selectividad para los productos deseados. El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFCO-1233xf) es, en muchas realizaciones, un material de partida ventajoso porque es relativamente económico, es relativamente fácil de manipular y generalmente está fácilmente disponible en cantidades comerciales o puede producirse fácilmente a partir de otros materiales fácilmente disponibles. Por ejemplo, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno puede formarse por la adición de cloro al carbono no terminal insaturado de 3,3,3-trifluoropropeno para producir $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, que se convierte, a su vez, en un reactivo deseado 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

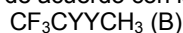
Por tanto, en ciertas realizaciones, los presentes métodos incluyen la etapa de formar el compuesto de fórmula (I) haciendo reaccionar la olefina C3 fluorada, tal como trifluoropropeno, con un agente de adición de halógeno, preferiblemente un agente de adición de cloro, en condiciones eficaces para producir un compuesto de fórmula (A)



donde X^1 es como se describe anteriormente. En realizaciones preferidas, X es Cl y n es 0, El compuesto de fórmula (A) entonces se convierte, preferiblemente por hidrohlogenación, en un compuesto de fórmula (I).

Los solicitantes han descubierto que, en ciertas realizaciones de una etapa, la conversión del compuesto de fórmula (I) y/o la selectividad para un compuesto de fórmula (II) son relativamente bajas. Los solicitantes han descubierto que, generalmente se prefiere que los presente métodos comprendan exponer el compuesto de fórmula (I) a un primer conjunto o gama de condiciones de reacción y después de exponer el producto de reacción, o al menos una parte del mismo, a al menos un segundo conjunto de condiciones de reacción que producen un compuesto de fórmula (II). Dichas realizaciones se mencionan, a veces, en este documento por conveniencia, pero no necesariamente a modo de limitación, como procesos de reacción de múltiples etapas. Dichas reacciones de múltiples etapas incluyen preferiblemente dos o más mecanismos de reacción, tal como una adición y un intercambio. Preferiblemente, el proceso de múltiples etapas implica una reacción adicional, tal como fluoración y similar, seguida por una reacción de intercambio, tal como deshidrohalogenación y similares. Las etapas individuales de un proceso de múltiples etapas pueden realizarse todas en un único reactor - tal como un reactor de múltiples fases, o en múltiples reactores que funcionan en serie, en paralelo o alguna combinación de las dos.

En los procesos de reacción de múltiples fases de la presente invención, el compuesto de fórmula (I) se expone a condiciones eficaces para producir, y preferiblemente a tasas relativamente elevadas de conversión y/o a tasas elevadas de selectividad, un compuesto saturado de acuerdo con la fórmula (B):



donde cada Y es independientemente F, Cl, Br o I, con la condición de que al menos un Y sea F.

Preferiblemente, al menos una parte del producto de reacción del primer conjunto de condiciones de reacción se expone entonces a condiciones eficaces para producir, y preferiblemente a tasas relativamente elevadas de conversión y/o selectividad, un producto de reacción que contiene una o más de las fluoroolefinas deseadas, preferiblemente uno o más compuestos de fórmula (II). Una reacción preferida por la que el compuesto de fórmula (B) se convierte en un compuesto de fórmula (II) se menciona a veces en este documento por conveniencia, pero no necesariamente a modo de limitación, como una reacción de deshidrofluoración. Los aspectos preferidos de cada una de las etapas preferidas se describen a continuación, con los títulos usados como encabezados para estas etapas usándose por conveniencia, pero no necesariamente a modo de limitación.

1. Reacción de conversión de múltiples etapas

Como se menciona anteriormente, la presente invención implica un proceso de conversión que comprende una primera etapa de reacción y al menos una segunda etapa de reacción. Las realizaciones preferidas de la primera etapa de reacción comprenden una reacción de adición de flúor y formas preferidas de la segunda etapa de reacción comprenden una reacción de deshidrohalogenación. Cada una de estas etapas preferidas se describen en detalle a continuación.

A. Adición de flúor

En realizaciones preferidas, el compuesto reactivo de fórmula (I) $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$. En realizaciones preferidas la primera etapa de reacción produce un producto de reacción que comprende al menos 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb).

En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de adición de flúor comprende poner en contacto (preferiblemente introduciendo en un reactor) fluoruro de hidrógeno, preferiblemente en una cantidad en exceso, e incluso más

preferiblemente en una cantidad que es al menos 1,5 veces la cantidad requerida para la estequiometría de la reacción, y el compuesto de fórmula (I). En realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula I comprende $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$.

5 En general, se prefiere una reacción continua en fase gaseosa para la etapa de adición de flúor. Se contempla, sin embargo, que en ciertas realizaciones puede ser deseable que esta etapa de reacción pueda realizarse en fase líquida o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, y se contempla que la reacción también puede realizarse de forma discontinua, semicontinua o una combinación de estas.

10 Por tanto, se contempla que la etapa de adición de halógeno puede realizarse usando una amplia diversidad de parámetros del proceso y condiciones del proceso en vista de los contenidos globales contenidos en este documento. Sin embargo, se prefiere, en ciertas realizaciones, que esta reacción de una sola etapa comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de un catalizador, preferiblemente un catalizador metálico y mucho más preferiblemente un catalizador basado en antimonio. En realizaciones muy preferidas, el catalizador comprende, y preferiblemente en una proporción de al menos aproximadamente un 30% en peso basado en el catalizador total en el reactor, al menos un haluro de antimonio, más preferiblemente uno o más cloruros de antimonio, e incluso más preferiblemente pentacloruro de antimonio (SbCl_5). En ciertas realizaciones preferidas, el catalizador comprende SbCl_5 a un 50% en peso sobre carbono. También pueden usarse otros catalizadores. Por ejemplo, se contempla que el catalizador puede comprender uno o más catalizadores basados en metal de transición (incluyendo, por ejemplo, catalizadores de haluro de metal de transición, tales como FeCl_3 y TiCl_4) y catalizadores basados en estaño, tales como Sn_4Cl . Todos los catalizadores pueden usarse en masa y/o pueden tener un soporte, por ejemplo, sobre carbono. Se contempla que pueden usarse muchos otros catalizadores dependiendo de las necesidades de las realizaciones particulares. Por supuesto, pueden usarse en combinación dos o más de cualquiera de estos catalizadores, u otros catalizadores no mencionados en esta ocasión.

25 Los solicitantes han descubierto que el pretratamiento del catalizador, particularmente y preferiblemente el catalizador basado en cloruro de antimonio, es muy preferido en ciertas realizaciones preferidas. La etapa de pretratamiento en las realizaciones preferidas comprende exponer el catalizador a al menos una molécula que contiene halógeno, preferiblemente al menos una molécula que contiene F y/o Cl. En realizaciones preferidas, el catalizador se pretrata haciendo fluir un gas de pretratamiento sobre la superficie activa del catalizador, preferiblemente a una temperatura de más de aproximadamente 50°C y preferiblemente durante un periodo de al menos dos horas e incluso más preferiblemente durante un periodo de cuatro horas.

30 En ciertas realizaciones preferidas, el gas de pretratamiento comprende HF y/o Cl_2 . El pretratamiento puede adoptar muchas formas, pero en realizaciones preferidas el pretratamiento comprende tratar el catalizador en primer lugar con un gas que comprende, y preferiblemente que consiste esencialmente en HF, y después tratar el catalizador con un segundo gas que comprende, y preferiblemente que consiste esencialmente en, HF y Cl_2 . También se prefiere generalmente que después del pretratamiento el catalizador sea arrastrado con un gas inerte, tal como nitrógeno, para eliminar sustancialmente el halógeno libre, y en particular el cloro libre del catalizador.

40 Aunque se contempla que puede usarse una amplia diversidad de temperaturas de reacción, dependiendo de los factores relevantes tales como el catalizador que se está usando y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que la temperatura de reacción para la etapa de adición de flúor sea de aproximadamente 20°C a aproximadamente 600°C , preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 550°C e incluso más preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 550°C .

50 En general, también se contempla que puede usarse una amplia diversidad de presiones de reacción, dependiente de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se está usando y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superatmosférica, atmosférica, o a vacío, con una presión de reacción de aproximadamente 0 a aproximadamente 70 kPa de calibre (0 a aproximadamente 10 psig) que es preferida en ciertas realizaciones.

B. Separación del agente de fluoración

55 El fluoruro de hidrógeno que no ha reaccionado se elimina de la corriente de reacción antes de introducir la corriente de reacción en la segunda fase. Generalmente se prefiere usar una etapa de procesamiento intermedia dirigida a la eliminación de materiales de partida que no han reaccionado, y/u otros subproductos indeseables, de la corriente de reacción antes de introducir los productos de reacción en la segunda fase de reacción. Por ejemplo,, se contempla que el HF que no ha reaccionado se elimine preferiblemente del producto de reacción de la primera etapa de reacción antes de introducir el compuesto o compuestos deseados de fórmula (B) en la segunda fase de reacción, por ejemplo, introduciendo el producto de reacción en una unidad de separación o extracción, preferiblemente una columna compactada que contiene un agente de depuración, tal como NaF, KF, y/o Al_2O_3 , para separar el agente fluoración (preferiblemente HF) de la corriente del producto de reacción. Preferiblemente en dichas realizaciones, la columna de depuración se mantiene a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 75°C para obtener una alta eficacia de absorción. Como alternativa, puede usarse una solución de depuración, tal como KOH acuosa, preferiblemente en una concentración de aproximadamente un 20% en peso a aproximadamente un 60% en

peso, para depurar el agente de fluoración (preferiblemente HF) de la corriente del producto de reacción de la primera fase de reacción.

C. Deshidrohalogenación

5 Los métodos de la presente invención comprenden poner en contacto un compuesto de fórmula (B) producido en la primera fase de reacción con un agente de deshidrohalogenación con un compuesto de fórmula (II).

10 En ciertas realizaciones preferidas, la presente etapa de deshidrohalogenación se realiza en condiciones eficaces para proporcionar una conversión promedio de compuestos de fórmula (II) de al menos aproximadamente un 40%, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 55% e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente un 70%. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es de al menos aproximadamente un 90% y más preferiblemente de al menos aproximadamente un 100%. Además, en ciertas realizaciones preferidas, la conversión del compuesto de fórmula (B) para producir un compuesto de fórmula II se realiza en condiciones
15 eficaces para proporcionar una selectividad de fórmula II de al menos aproximadamente un 25%, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 40%, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 70% e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente un 90%.

20 Esta etapa de reacción puede realizarse en fase líquida o en fase gaseosa, o en una combinación de fase gaseosa y fase líquida, y se contempla que la reacción puede realizarse de forma discontinua, continua o una combinación de estas. Sin embargo, en ciertas realizaciones altamente preferidas, la segunda fase de reacción se realiza sustancialmente en fase gaseosa.

25 Por tanto, se contempla que la etapa de reacción de deshidrohalogenación puede realizarse usando una amplia diversidad de parámetros del proceso y condiciones del proceso en vista de los contenidos globales contenidos en este documento. Sin embargo, se prefiere en ciertas realizaciones que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de un catalizador, preferiblemente carbono e incluso más preferiblemente carbono activado. Pueden usarse otros catalizadores, en solitario o junto con otro o el catalizador de carbono activado preferido. Por ejemplo, se contempla que, también pueden usarse catalizadores basados en antimonio (tales como Sb/Cl₅) y/o catalizadores basados en aluminio (tales como AlF₃ y Al₂O₃), para ayudar en ciertas realizaciones de la presente invención en la segunda fase de reacción. Se espera que puedan usarse muchos otros catalizadores dependiendo de las necesidades de las realizaciones particulares, incluyendo, por ejemplo, catalizadores basados en paladio, catalizadores basados en platino, catalizadores basados en rodio y catalizadores basados en rutenio.
35

La reacción de deshidrohalogenación en fase gaseosa preferida puede realizarse, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de un compuesto de fórmula (B) en un recipiente de reacción o reactor adecuado. Preferiblemente, el recipiente está comprendido de materiales que son resistentes a la corrosión, tal como Hastelloy, Inconel, Monel y/o revestimientos de fluoropolímeros. Preferiblemente, el recipiente contiene catalizador, por ejemplo, un lecho fijo o fluido de catalizador, compactado con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con un medio adecuado para calentar la mezcla de reacción hasta la temperatura de reacción deseada.
40

Aunque se contempla que puede usarse una amplia diversidad de temperaturas de reacción, dependiendo de los factores relevantes tales como el catalizador que se está usando y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que la temperatura de reacción para la etapa de deshidrohalogenación sea de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C, preferiblemente de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C e incluso más preferiblemente de aproximadamente 140°C a aproximadamente 190°C.
45

En general, también se contempla que puede usarse una amplia diversidad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de los factores relevantes tales como el catalizador específico que se está usando y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superatmosférica, atmosférica o a vacío. Las presiones de aproximadamente 0 a aproximadamente 700 kPa de calibre (de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 psig) son preferidas en ciertas realizaciones.
50

Se contempla que en ciertas realizaciones puede usarse un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con el compuesto de fórmula (B). Cuando se usa dicho diluyente, generalmente se prefiere que el compuesto de fórmula (B) comprenda de aproximadamente un 5 a más de un 95% en peso basado en el peso combinado del diluyente y el compuesto o compuestos de fórmula (B).
55

Se contempla que la cantidad de catalizador usado variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización.
60

Se prefiere que el compuesto de fórmula (B) comprenda al menos un compuesto de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y/o 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244). Los solicitantes han descubierto que en dichas realizaciones se prefiere usar como catalizador un carbono activado. Además, generalmente se prefiere en dichas realizaciones realizar al menos una parte sustancial de la reacción a una temperatura de aproximadamente 100°C a
65

aproximadamente 700°C. En ciertas realizaciones preferidas, se usa una temperatura del reactor de aproximadamente 100 a aproximadamente 250°C, más preferiblemente de aproximadamente 140 a aproximadamente 190°C. En ciertas realizaciones, la temperatura del reactor se mantiene de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600°C

5 Preferiblemente, la conversión global, es decir, la conversión considerando ambas fases de reacción, del compuesto de fórmula (I) es de al menos aproximadamente un 50%, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 65% e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente un 90%. Preferiblemente, la selectividad global para compuestos de fórmula (II) y, en particular, HFO-1234yf, es de al menos aproximadamente un 50%, más preferiblemente de al menos aproximadamente un 70% y más preferiblemente de al menos aproximadamente un 75%.

Ejemplos

15 Se proporcionan características adicionales de la presente invención en los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse como limitantes de las reivindicaciones de ninguna manera.

Estos ejemplos ilustran la fluoración en fase gaseosa en una primera fase y una deshidrofluoración en fase gaseosa, usando $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf). Se cargó un reactor de tubo de Monel de 56 cm (1,3 cm de diámetro) (22 pulgadas (diámetro de 1/2 pulgadas)) con 120 cc de catalizador, como se especifica en la siguiente tabla 1. El reactor se montó dentro de un calentador y se observó la temperatura usando termopares mantenidos en el centro, dentro del reactor. La entrada del reactor se conectó a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente 300°C por calentamiento eléctrico. Se introdujo material de alimentación orgánico (específicamente HFCO-1233xf) en el reactor desde un cilindro mantenido a aproximadamente 70°C. El agente de adición de flúor, concretamente HF, se mantuvo en un cilindro a una presión sustancialmente constante de 310 kPa de calibre (45 psig) introducido en el reactor después del precalentamiento. Todas las reacciones se ejecutaron a una presión sustancialmente constante que varía de aproximadamente 0 a 700 kPa de calibre (de 0 a aproximadamente 100 psig). En ciertos ejemplos, se usó N_2 como diluyente y se suministró al reactor desde un cilindro después del precalentamiento. La temperatura del reactor se llevó hasta la temperatura indicada en la tabla. El catalizador en el primer reactor se pretrató en primer lugar con 50 g/h de HF a aproximadamente 65°C durante aproximadamente cuatro horas, y después con una combinación de aproximadamente 50 g/h de HF y 200 cm^3/min de Cl_2 a aproximadamente 65°C durante aproximadamente cuatro horas. Después del pretratamiento, se introdujeron 50 cm^3/min de gas nitrógeno en el catalizador durante un periodo de aproximadamente 40 minutos para arrastrar el cloro libre de la superficie del catalizador antes de introducir el reactivo orgánico. En muchas realizaciones, se observó que las tasas de reacción son indeseablemente bajas en ausencia de pretratamiento del catalizador.

Las mezclas de producto que salen de la primera fase de reacción como se describe anteriormente se pasaron a través de una columna compactada que contenía un agente de eliminación de HF (tal como NaF, KF, o Al_2O_3) para separar el HF que no ha reaccionado de la corriente del producto de reacción, la columna compactada se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 75°C.

La corriente de reacción, después de la eliminación de HF, se introdujo entonces en un segundo reactor que contenía 120 cm^3 de carbono activado (preferiblemente carbono activado proporcionado por Calgon Corp.) mantenido a una temperatura de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600°C. Preferiblemente, el producto de reacción que sale de segunda fase de reacción se trató para eliminar los subproductos indeseados, por ejemplo, HF o HCl. El efluente de la solución depuradora se condensó entonces para recoger los productos. El producto deseado $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf) se aisló entonces de la mezcla por destilación.

50 Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

N.º ej.	Catalizador (Reactor 1)	Temperatura del Reactor 1, °C	Catalizador (Reactor 2)	Temperatura del Reactor 2, °C	% de conversión de 1233xf	% de selectividad para 1234yf
1	50% en peso de SbCl_5/C	152	Carbono activado Calgon	400	83	55
2	50% en peso de SbCl_5/C	155	Carbono activado Calgon	450	86	57
3	50% en peso de SbCl_5/C	153	Carbono activado Calgon	500	89	59
4	50% en peso de SbCl_5/C	148	Carbono activado Calgon	500	88	60
5	50% en peso de SbCl_5/C	156	Carbono activado Calgon	550	90	77
6	50% en peso	175	Carbono activado	550	93	77

ES 2 655 871 T3

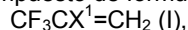
N.º ej.	Catalizador (Reactor 1)	Temperatura del Reactor 1, °C	Catalizador (Reactor 2)	Temperatura del Reactor 2, °C	% de conversión de 1233xf	% de selectividad para 1234yf
	de SbCl ₅ /C		Calgon			

- 5 Se realiza un ejemplo adicional (no de acuerdo con la presente invención) en que no se separó HF de la corriente del producto de reacción del primer reactor antes de introducirla en el segundo reactor. Este ejemplo demuestra el deseo de realizar la etapa de separación intermedia siempre y cuando se crea que la selectividad de dichas realizaciones es sustancialmente menor que para muchas de estas realizaciones en que se realiza la etapa de separación intermedia. Por ejemplo, en el ejemplo adicional sin la etapa de separación intermedia, se encontró que la selectividad para HFO-1234yf era de aproximadamente un 50% únicamente, siendo todas las condiciones de reacción sustancialmente las mismas que las indicadas anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un compuesto orgánico fluorado que comprende:

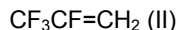
5 (a) en una primera fase, fluorar al menos un compuesto de fórmula (I):



con fluoruro de hidrógeno para producir una corriente de reacción que comprende al menos un compuesto de fórmula (B):



10 (b) en una segunda fase, deshidrohalogenar dicho compuesto de fórmula (B) para producir al menos un compuesto de fórmula (II):



15 en el que X^1 es Cl, Br o I, e Y es independientemente F, Cl, Br o I, con la condición de que al menos un Y sea F; y

en el que el fluoruro de hidrogeno que no ha reaccionado se elimina de la corriente de reacción antes de introducir la corriente de reacción en la segunda fase.

20 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de fórmula (I) comprende $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$.

3. El método de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de fórmula (B) comprende al menos un compuesto de fórmula (B1):



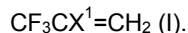
25 donde Y es F, Cl, Br o I, n es 1 o 2, m es 0 o 1, y $n + m = 2$,

4. El método de la reivindicación 3, en el que dicho compuesto de fórmula (B1) comprende al menos uno de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$.

30 5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de fórmula (I) se prepara de acuerdo con el proceso que comprende poner en contacto una olefina de tres carbonos con un agente de adición de cloro para producir un compuesto de acuerdo con la fórmula (A):



35 deshidrohalogenar dicho compuesto de acuerdo con la fórmula (A) para formar un compuesto de acuerdo con la fórmula (I):



6. El método de la reivindicación 5, en el que dicha olefina de tres carbonos es 3,3,3-trifluoropropeno.

40 7. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que dicho compuesto de fórmula (I) comprende $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y dicho compuesto de fórmula (B) comprende al menos uno de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$.

8. El método de la reivindicación 7, que comprende además producir $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ añadiendo cloro a 3,3,3-trifluoropropeno para producir $\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{Cl}$, que a su vez se convierte en $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$.

45 9. El método de la reivindicación 7, en el que dicho compuesto de fórmula (B) comprende $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$.

10. El método de la reivindicación 9, que comprende además producir $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ añadiendo cloro a 3,3,3-trifluoropropeno para producir $\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{Cl}$, que a su vez se convierte en $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$.

50 11. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa (a) es una reacción en fase gaseosa realizada en presencia de un primer catalizador.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el primer catalizador tiene un soporte de carbono.

55 13. El método de la reivindicación 11 o reivindicación 12, en el que el primer catalizador comprende al menos un haluro de antimonio.

60 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el primer catalizador comprende al menos un cloruro de antimonio.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que el primer catalizador comprende SbCl_5 .

65 16. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa (b) es una reacción en fase gaseosa realizada en presencia de un segundo catalizador.

17. El método de la reivindicación 16, en el que el segundo catalizador es un catalizador de carbono.
18. El método de la reivindicación 17, en el que el segundo catalizador es un catalizador de carbono activado.