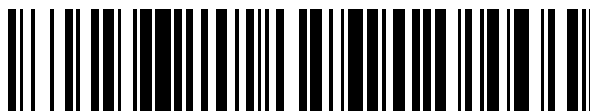


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 211**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
B01J 27/138 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 27/128 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2009** **PCT/US2009/045414**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2009** **WO09155029**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2009** **E 09767341 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 2279158**

54 Título: **Un procedimiento para deshidroclorar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador de oxifluoruro de magnesio dopado con metal alcalino, y métodos para obtener el catalizador**

30 Prioridad:

30.05.2008 US 57477 P
27.05.2009 US 472787

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07962, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU y
TUNG, HSUEH SUNG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 663 211 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

Un procedimiento para deshidroclorar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador de oxifluoruro de magnesio dopado con metal alcalino, y métodos para obtener el catalizador

CAMPO DE LA INVENCION

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para deshidroclorar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) en presencia de un catalizador para obtener 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). La presente invención se refiere además a dos métodos para obtener un catalizador de oxifluoruro de magnesio dopado con metal alcalino.

2. Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los compuestos que contienen cloro, tales como los clorofluorocarbonos (CFCs), se han empleado como refrigerantes, agentes de soplado de espuma, agentes de limpieza, disolventes, medios de transferencia de calor, esterilizantes, propelentes de aerosoles, dieléctricos, agentes extintores de incendios, y fluidos de trabajo del ciclo de potencia. Tales compuestos que contienen cloro pueden ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Además, también se ha encontrado que muchos de los hidrofluorocarbonos (HFCs) usados como los sustitutos para
- 15 CFCs contribuyen al calentamiento global. Por estas razones, existe la necesidad de desarrollar nuevos compuestos que sean más benignos medioambientalmente. El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), un compuesto con bajo potencial de calentamiento global (GWP), es uno de tales compuestos medioambientalmente benignos.

- 1234yf se puede producir deshidroclorando 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb), un CFC. Sería deseable tener un sistema catalítico que produzca un grado elevado de conversión y/o selectividad en tal reacción. Sería deseable además tener un sistema catalítico que fuese análogamente útil en otros procedimientos de deshidrocloración para convertir CFCs en HFCs.
- 20

- El documento EP 1916231 A2 describe procedimientos para producir olefinas, y preferiblemente propeno o propenos tetrafluorados, preferiblemente con un grado elevado de conversión, y preferiblemente el procedimiento comprende el uso de una reacción catalizada en la que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en carbonos
- 25

SUMARIO DE LA INVENCION

- Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para obtener 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. El procedimiento tiene la etapa de deshidroclorar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano en presencia de una cantidad
- 30

catalíticamente eficaz de una composición catalítica. La composición catalítica está representada por la fórmula: $n\%$ en peso de $MX/M'O_yF_z$, en la que $0 < y < 1$ y $0 < z < 2$, y en la que $y + z/2 = 1$; M es un ion de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , y Cs^+ ; X es un ion de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , e I^- ; M' es un ion de metal bivalente; en la que n es un porcentaje en peso de alrededor de 0,05% a

35

alrededor de 50% de MX, basado en el peso total del MX y $M'O_yF_z$, y en la que y y z son las fracciones en moles de oxígeno y flúor en $M'O_yF_z$, respectivamente.

Adicionalmente según la presente invención, se proporciona un método para preparar una composición catalítica sólida como se define anteriormente. El método tiene las siguientes etapas: (A) disolver (i) un haluro de metal alcalino en una cantidad eficaz de disolvente, o (ii) uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal alcalino en una disolución acuosa de un haluro de hidrógeno para formar una disolución de haluro de metal alcalino;

40

(B) mezclar una cantidad eficaz de un oxifluoruro de metal bivalente en la disolución de haluro de metal alcalino para formar una suspensión, y opcionalmente extruir la suspensión para formar un extrusado; (C) eliminar el disolvente de la suspensión o del extrusado, para formar un residuo sólido; (D) calcinar la composición del residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial; (E) triturar la muestra calcinada en polvo fino; y (F) peletizar dicho polvo fino para formar peletes de la composición catalítica.

45

Adicionalmente según la presente invención, se proporciona otro método para preparar la composición catalítica como se define anteriormente. El método tiene las siguientes etapas: (A) disolver (i) un haluro de metal alcalino en una cantidad eficaz de disolvente, o (ii) uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal alcalino en una disolución acuosa de un haluro de hidrógeno para formar una disolución de haluro de metal alcalino; (B) mezclar

50

uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal bivalente con la disolución de haluro de metal alcalino para formar una suspensión; (C) eliminar sustancialmente el disolvente de la suspensión para formar un residuo sólido del haluro de metal alcalino y el uno o más del hidróxido, el óxido o el carbonato del metal bivalente; (D) calcinar la composición del residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial; (E) triturar la muestra calcinada en un polvo fino; (F) peletizar dicho polvo fino para formar peletes; y (G) poner en

55

contacto los peletes con HF en condiciones suficientes para convertir el uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal bivalente en un oxifluoruro de metal bivalente para formar peletes de la composición catalítica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El procedimiento de la presente invención es útil para obtener 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano se deshidroclora en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalítica. La composición catalítica está representada por la siguiente:

5 n % en peso de $MX/M'O_yF_z$

"n" representa el porcentaje en peso de MX en la composición catalítica basado en el peso total del MX y $M'O_yF_z$. El porcentaje en peso oscila preferiblemente de 0,05% a 50%, más preferiblemente de 5% a 15%, y lo más preferible de 7,5% a 12,5%.

10 "MX" se refiere a un haluro de metal alcalino. "M" es un ion de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , y Cs^+ . Los iones de metales alcalinos preferidos incluyen K^+ y Cs^+ . "X" es un ion de halógeno, seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , e I^- . Los iones de halógeno preferidos incluyen F^- y Cl^- . Los ejemplos de haluros de metales alcalinos incluyen LiCl, NaCl, KCl, CsCl, LiF, NaF, KF, y CsF.

15 " $M'O_yF_z$ " se refiere a un oxifluoruro de metal bivalente. M' es un ion de metal bivalente. Los iones de metales bivalentes útiles incluyen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} . Los iones de metales bivalentes preferidos incluyen Mg^{2+} y Ni^{2+} . "y" y "z" representan fracciones en moles de oxígeno y flúor en $M'O_yF_z$, respectivamente, y son $0 < y < 1$ y $0 < z < 2$, y en el que $y + z/2 = 1$. Los ejemplos de oxifluoruros de metales bivalentes incluyen oxifluoruros de Mg, Ni, Co, Cu, y Zn.

20 En una composición catalítica preferida, "n" es 10%, M se selecciona de entre Na^+ , K^+ y Cs^+ , X se selecciona de entre F^- , Cl^- , y Br^- , y M' se selecciona de Mg^{2+} y Ni^{2+} . En otra composición catalítica preferida, "n" es 10%, M se selecciona de entre K^+ y Cs^+ . X se selecciona de entre F^- y Cl^- . M' se selecciona de entre Mg^{2+} y Ni^{2+} .

Además del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, la mezcla de productos también puede tener 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano sin convertir y el subproducto cloruro de hidrógeno.

25 La selectividad aumentada o mejorada por el producto diana es una característica importante de la presente invención. La reacción de deshidrocloración se lleva a cabo preferiblemente a una selectividad de alrededor de 50% o más, preferiblemente alrededor de 70% o más, y lo más preferible alrededor de 90% o más. La conversión es preferiblemente alrededor de 5% o más, y lo más preferible, alrededor de 20% o más.

30 La deshidrocloración se puede llevar a cabo a un intervalo de temperatura de 200°C a 800°C, preferiblemente de 300°C a 600°C, y más preferiblemente de 350°C a 500°C, en presencia de un catalizador. Se contempla que se puede usar una variedad de presiones de reacción, tales como superatmosférica, atmosférica, y subatmosférica.

35 La deshidrocloración se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia o ausencia de un agente oxidante. Los ejemplos útiles de agentes oxidantes incluyen, pero no se limitan a, oxígeno y dióxido de carbono. El uso de un agente oxidante puede prolongar la vida del catalizador. El agente oxidante puede ser puro, o se puede diluir con un gas inerte, tal como nitrógeno, antes de introducirlo en el reactor. El nivel de agente oxidante es generalmente de 1% a 10% en volumen, y preferiblemente de 2% a 5% en volumen, basado en el volumen de la alimentación orgánica.

40 También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después del uso prolongado mientras que está en el sitio en el catalizador. La regeneración del catalizador se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica. Un método es hacer pasar oxígeno u oxígeno diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de 200°C a 600°C (preferiblemente 350°C a 450°C) durante 0,5 horas a 3 días, seguido del tratamiento de halogenación a temperaturas de 25°C a 600°C (preferiblemente 200°C a 400°C).

45 La deshidrocloración se lleva a cabo preferiblemente en una vasija de reacción resistente a la corrosión. Los ejemplos de materiales resistentes a la corrosión son Hastelloy, Inconel, y Monel. La vasija puede tener un lecho catalítico fijo o un lecho catalítico fluidizado. Si se desea, se pueden emplear gases inertes, tal como nitrógeno o argón, en el reactor durante el funcionamiento.

50 La composición catalítica se puede preparar según un método (un primer método) de la presente invención. El método tiene las siguientes etapas: (A) disolver (i) un haluro de metal alcalino en una cantidad eficaz de disolvente, o (ii) uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal alcalino en una disolución acuosa de un haluro de hidrógeno para formar una disolución de haluro de metal alcalino; (B) mezclar una cantidad eficaz de un oxifluoruro de metal bivalente en la disolución de haluro de metal alcalino para formar una suspensión; (C) eliminar el disolvente de la suspensión para formar un residuo sólido; (D) calcinar la composición del residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial; (E) triturar la muestra calcinada en polvo fino, y (F) peletizar dicho polvo fino para formar peletes de la composición catalítica.

La composición catalítica se puede preparar según otro método (un segundo método) de la presente invención. El

método tiene las siguientes etapas: (A) disolver (i) un haluro de metal alcalino en una cantidad eficaz de disolvente, o (ii) uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal alcalino en una disolución acuosa de un haluro de hidrógeno para formar una disolución de haluro de metal alcalino; (B) mezclar uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal bivalente en la disolución de haluro de metal alcalino para formar una suspensión; (C) eliminar el disolvente de la suspensión para formar un residuo sólido del haluro de metal alcalino y el uno o más del hidróxido, el óxido o el carbonato del metal bivalente; (D) calcinar la composición del residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial; (E) triturar la muestra calcinada en un polvo fino, (F) peletizar dicho polvo fino para formar peletes; y (G) poner en contacto los peletes con HF en condiciones suficientes para convertir el uno o más del hidróxido, el óxido, o el carbonato de metal bivalente en un oxifluoruro de metal bivalente.

El disolvente seleccionado será aquel en el que el haluro de metal alcalino se disolverá fácilmente. El disolvente particular usado puede depender de la selección de haluro de metal alcalino. Los disolventes útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, agua, alcoholes (monohidroxilado y polihidroxilado) y éteres. Los alcoholes preferidos tienen uno a cinco carbonos. El agua es el disolvente más preferido. El oxifluoruro de metal bivalente se puede añadir directamente a la mezcla (se puede mezclar con) haluro de metal alcalino/disolvente, o se puede premezclar en una cantidad del mismo disolvente usado para el haluro de metal alcalino, y la premezcla se puede añadir directamente a la mezcla haluro de metal alcalino/disolvente.

En cualquiera de los dos métodos descritos anteriormente, el disolvente se elimina preferiblemente retirando una porción del disolvente desde la suspensión para formar una pasta (masa moldeable), y secando la pasta para formar un polvo. El disolvente se retira preferiblemente mediante cualquier método convencional conocido en la técnica, tal como agitación vigorosa a temperaturas ambiente o elevada, evaporación, sedimentación y decantación, centrifugación, o filtración, de manera que se forma una pasta. La pasta se seca entonces preferiblemente mediante cualquier medio convencional conocido, por ejemplo mediante calentamiento en horno, secado por pulverización, o evaporación, para formar un polvo que fluye sustancialmente libre. El disolvente se elimina de tal modo que la composición catalítica tiene menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0,5% en peso, más preferiblemente menos de 0,1% en peso de disolvente, basado en el peso total de la composición. Lo más preferible, la composición catalítica está sustancialmente libre de disolvente tras la eliminación del disolvente.

Después de que se elimina el disolvente, el residuo sólido se calcina preferiblemente en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 300°C a 600°C, y más preferiblemente 400°C a 450°C. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno o argón. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente durante un período de tiempo de 2 horas a 8 horas, y más preferiblemente 4 horas a 6 horas. La calcinación se puede llevar a cabo a una variedad de presiones, tales como superatmosférica, atmosférica, y subatmosférica. Se prefiere la presión atmosférica.

Después de que se calcina el residuo sólido, la masa sólida calcinada se tritura para formar un polvo finamente dividido. El polvo finamente dividido se peletiza entonces para formar un pelete. Si se desea, se pueden añadir al polvo excipientes, tales como lubricantes y aglutinantes, antes de la peletización.

En el segundo método, los peletes se ponen en contacto con HF en condiciones suficientes para efectuar la conversión de uno o más del hidróxido, óxido o carbonato del metal bivalente en el oxifluoruro de metal bivalente. La conversión se lleva a cabo a una temperatura de 300°C a 600°C, preferiblemente 350°C a 550°C, y lo más preferible 400°C a 500°C. La conversión se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica. Sin embargo, si se desea, se pueden usar presiones superatmosféricas y subatmosféricas. La conversión se lleva a cabo durante un período de tiempo de 0,5 horas a 20 horas, preferiblemente 1 hora a 8 horas, y lo más preferible 2 horas a 4 horas.

Lo siguiente son ejemplos de la presente invención, y no se deben de interpretar como limitantes.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos demuestran que los catalizadores seleccionados a base de oxifluoruro de metal bivalente, preparados usando los métodos de la presente invención, son activos y selectivos para la deshidrocloración de 244bb en 1234yf, y son más activos que sus equivalentes homólogos basados en fluoruro de metal bivalente.

Ejemplo 1: Deshidrohalogenación de 244bb sobre catalizador de 10% en peso de CsCl/MgO tratado con HF

En el ejemplo 1, se preparó un catalizador de 10% en peso de CsCl/MgO_yF_z (a) disolviendo 6,67 gramos de 99,9% de CsCl en 200 ml de agua para formar una disolución acuosa de CsCl; (b) mezclando 60,00 gramos de un MgO en la disolución de CsCl para formar una suspensión; (c) eliminando el agua de la suspensión agitando vigorosamente a temperatura ambiente hasta 80°C para formar una pasta; (d) secando la pasta a 100°C hasta 120°C durante 8 horas en un horno para formar un residuo sólido; (e) calcinando el residuo sólido a 400°C en nitrógeno durante 4 horas; (f) trituyendo la muestra calcinada en un mortero y mano de almirez para formar un polvo finamente dividido; y (f) peletizando el polvo para formar peletes. Se cargaron 20 cc de los peletes en un reactor Monel de ¾ pulgadas, y se trataron con un caudal de 5% de HF/N₂ a 350-490°C durante 2 horas antes de la reacción.

Entonces se hizo pasar una mezcla de 99,1% de 244bb/0,4% de 1233xf por ciento en moles a través del lecho

catalítico a un caudal de 6 gramos/hora (g/h). La temperatura en la parte inferior del lecho catalítico, y aquella en la parte superior del lecho catalítico, se registraron y se dieron a conocer. Como se muestra en la Tabla 2, el catalizador de 10% en peso de CsCl/MgO tratado con HF proporcionó una conversión de 244bb de alrededor de 33%, y una selectividad por 1234yf de alrededor de 97%. Su actividad fue alrededor de 60% mayor que la del catalizador de 10% en peso de CsCl/MgF₂ en condiciones similares.

5

Tabla 2

(Reactividad de catalizador de 10% en peso de CsCl/MgO tratado con HF durante la deshidrohalogenación de 244bb, y su comparación con catalizador de 10% en peso de CsCl/MgF ₂ *)						
Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°)	t (h)	Conversión (%) 244bb	Selectividad (%) 1234yf	Selectividad (%) 1233xf	Selectividad (%) otros
10% en peso de CsCl/MgO tratado con HF**	426-480	1	32,9	96,2	0,5	3,3
	424-481	2	33,5	96,1	0,6	3,3
	424-479	4	33,4	96,5	0,5	3,0
	424-479	6	34,2	96,6	0,5	2,9
	424-479	8	34,1	96,6	0,5	2,8
	424-478	10	34,2	96,9	0,5	2,6
	424-478	12	33,7	96,7	0,5	2,8
	424-478	14	33,0	96,7	0,5	2,8
	424-478	16	33,6	96,7	0,5	2,8
	424-478	18	33,6	96,7	0,5	2,8
	426-480	20	34,0	96,8	0,5	2,7
	426-480	22	34,6	96,8	0,5	2,7
	424-478	24	33,0	96,6	0,5	2,8
10% en peso de CsCl/MgF ₂ * (ejemplo comparativo)	380-481	1	10,3	91,1	0,0	8,9
	380-481	2	14,0	95,9	0,0	4,1
	380-482	4	16,8	96,7	0,0	3,3
	380-484	6	19,6	97,4	0,0	2,6
	380-482	8	20,0	97,5	0,0	2,5
	380-481	10	20,5	97,5	0,0	2,5
	380-481	12	20,6	97,8	0,0	2,2
	380-479	14	19,9	97,7	0,0	2,3
	380-478	16	20,0	97,8	0,0	2,2
	380-481	18	21,0	97,8	0,0	2,2
	380-483	20	21,8	98,0	0,0	2,0
	380-481	22	20,7	97,7	0,0	2,3
	380-481	24	19,7	97,6	0,0	2,4

* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico/h, 99,1% de 244bb/0,4% de 1233xf, 1 atm;

** tratado con un caudal de 5% HF/N₂ (1400 ml/min.) durante 2 h a 350-490°C

Ejemplo 2: Deshidrohalogenación de 244bb sobre catalizador de 10% en peso de CsF/MgO tratado con HF

En el ejemplo 2, se preparó un catalizador de 10% en peso de CsF/MgO_yF_z (a) disolviendo 6,67 gramos de 99,9% de CsF en 200 ml de agua para formar una disolución acuosa de CsF; (b) mezclando 60,00 gramos de un MgO en la disolución de CsF para formar una suspensión; (c) eliminando el agua de la suspensión agitando vigorosamente a temperatura ambiente hasta 80°C para formar una pasta; (d) secando la pasta a 100°C hasta 120°C durante 8 horas en un horno para formar un residuo sólido; (e) calcinando el residuo sólido a 400°C en nitrógeno durante 4 horas; (f) triturando la muestra calcinada en un mortero y mano de almirez para formar un polvo finamente dividido; y (f) peletizando el polvo para formar peletes. Se cargaron 20 cc de los peletes en un reactor Monel de ¾ pulgadas, y se trataron con un caudal de 5% de HF/N₂ a 350-490°C durante 2 horas antes de la reacción.

Entonces se hizo pasar una mezcla de 99,1% de 244bb/0,4% de 1233xf por ciento en moles a través del lecho catalítico a un caudal de 6 g/h. La temperatura en la parte inferior del lecho catalítico y en la parte superior del lecho catalítico se registraron y se dieron a conocer. Como se muestra en la Tabla 3, el catalizador de 10% en peso de CsF/MgO tratado con HF proporcionó una conversión de 244bb de alrededor de 28%, y una selectividad por 1234yf de alrededor de 98%. Su actividad fue alrededor de 40% mayor que la del catalizador de 10% en peso de CsF/MgF₂ en condiciones similares

Tabla 3

(Reactividad de catalizador de 10% en peso de CsF/MgO tratado con HF durante la deshidrohalogenación de 244bb, y su comparación con catalizador de 10% en peso de CsF/MgF ₂ *)						
Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°)	t (h)	Conversión (%) 244bb	Selectividad (%) 1234yf	Selectividad (%) 1233xf	Selectividad (%) otros
10% en peso de CsF/MgO tratado con HF**	415-480	1	23,4	96,9	0,3	2,8
	415-481	2	24,6	97,1	0,2	2,6
	416-479	4	25,7	97,4	0,2	2,4
	415-479	6	25,8	97,4	0,2	2,4
	415-480	8	27,1	97,5	0,2	2,3
	414-477	10	26,1	97,4	0,2	2,3
	415-481	12	27,4	97,5	0,2	2,2
	416-479	14	27,6	97,5	0,2	2,2
	413-475	16	26,0	97,4	0,3	2,3
	415-481	18	28,7	97,6	0,2	2,2
	416-479	20	27,9	97,6	0,2	2,2
	415-479	22	27,5	97,5	0,3	2,2
	416-476	24	26,5	97,5	0,3	2,2
10% en peso de CsF/MgF ₂ * (ejemplo comparativo)	403-481	1	14,2	89,5	0,0	10,5
	403-481	2	14,1	91,8	0,0	8,2
	403-482	4	17,6	96,8	0,0	3,2
	403-481	6	20,6	97,4	0,0	2,6
	403-481	8	21,1	97,4	0,0	2,6
	403-481	10	21,4	97,6	0,0	2,4
	403-482	12	20,9	97,7	0,0	2,3

ES 2 663 211 T3

	403-482	14	20,8	97,7	0,0	2,3
	403-481	16	20,4	97,7	0,0	2,3
	403-480	18	20,4	97,6	0,0	2,4
	403-481	20	20,9	97,8	0,0	2,2
	403-481	22	21,0	97,7	0,0	2,3
	403-480	24	20,2	97,7	0,0	2,3
* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico/h, 99,1% de 244bb/0,4% de 1233xf, 1 atm; ** tratado con un caudal de 5% HF/N₂ (1400 ml/min.) durante 2 h a 350-490°C						

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende: deshidroclorar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de una composición catalítica representada lo siguiente:

5
$$n \% \text{ en peso de } MX/M'O_yF_z$$

en la que $0 < y < 1$ y $0 < z < 2$, y en la que $y + z/2 = 1$; M es un ion de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , y Cs^+ ; X es un ion de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , e I^- ; M' es un ion de metal bivalente; en la que n es un porcentaje en peso de 0,05% a 50% de MX, basado en el peso total del MX y $M'O_yF_z$; y en la que y y z son las fracciones en moles de oxígeno y flúor en $M'O_yF_z$, respectivamente.

10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ion de metal bivalente es Mg^{2+} o Ni^{2+} , en el que el ion de metal alcalino es Cs^+ o K^+ , y en el que el ion de halógeno se selecciona del grupo que consiste en F^- y Cl^- .

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ion de metal alcalino es K^+ o Cs^+ , y en el que el ion de halógeno se selecciona del grupo que consiste en F^- y Cl^- .

15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que MX se selecciona del grupo que consiste en LiCl, NaCl, KCl, CsCl, LiF, NaF, KF, y CsF.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ion de metal bivalente se selecciona del grupo que consiste en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} .

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ion de metal bivalente es Mg^{2+} o Ni^{2+} .

7. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el porcentaje en peso n es de 5% a 15%.

20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el porcentaje en peso n es de 7,5% a 12,5%.

9. Un método para obtener una composición catalítica, que comprende las siguientes etapas:

(A) disolver (i) un haluro de metal alcalino en una cantidad eficaz de disolvente, o (ii) uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal alcalino en una disolución acuosa de un haluro de hidrógeno para formar una disolución de haluro de metal alcalino;

25 (B) mezclar una cantidad eficaz de un oxifluoruro de metal bivalente en la disolución de haluro de metal alcalino para formar una suspensión;

(C) eliminar el disolvente de la suspensión para formar un residuo sólido;

(D) calcinar el residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial; y

(E) triturar el residuo calcinado en un polvo; y

30 (F) peletizar el polvo para formar una composición catalítica sólida;

en el que la composición catalítica está representada por lo siguiente:

$$n \% \text{ en peso de } MX/M'O_yF_z$$

35 en la que el haluro de metal alcalino está representado por MX; en la que el oxifluoruro de metal bivalente está representado por $MX/M'O_yF_z$; en la que $0 < y < 1$ y $0 < z < 2$, y en la que $y + z/2 = 1$; en la que M es un ion de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , y Cs^+ , X es un ion de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , e I^- , M' es un ion de metal bivalente; en la que n es un porcentaje en peso de 0,05% a 50% de MX, basado en el peso total del MX y $M'O_yF_z$, y en la que y y z son las fracciones en moles de oxígeno y flúor en $M'O_yF_z$, respectivamente.

40 10. El método de la reivindicación 9, en el que la suspensión en la etapa (C) se extruye para formar un extrusado, antes de que el disolvente se ha eliminado para formar un residuo sólido.

11. Un método para obtener una composición catalítica, que comprende las siguientes etapas:

(A) disolver (i) un haluro de metal alcalino en una cantidad eficaz de disolvente, o (ii) uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal alcalino en una disolución acuosa de un haluro de hidrógeno para formar una disolución de haluro de metal alcalino;

45 (B) mezclar uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal bivalente en la disolución de haluro de metal alcalino para formar una suspensión;

(C) eliminar el disolvente de la suspensión para formar un residuo sólido del haluro de metal alcalino y el uno o más del hidróxido, el óxido o el carbonato del metal bivalente;

(D) calcinar el residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar una calcinación sustancial para formar un residuo calcinado;

5 (E) triturar el residuo calcinado en un polvo;

(F) peletizar el polvo para formar peletes; y

(G) poner en contacto los peletes con HF en condiciones suficientes para convertir el uno o más del hidróxido, el óxido o el carbonato del metal bivalente en un oxifluoruro de metal bivalente;

en el que la composición catalítica está representada por lo siguiente:

10 n % en peso de $MX/M'O_yF_z$

en la que el haluro de metal alcalino está representado por MX; en la que el oxifluoruro de metal bivalente está representado por $MX/M'O_yF_z$; en la que $0 < y < 1$ y $0 < z < 2$, y en la que $y + z/2 = 1$; en la que M es un ion de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , y Cs^+ , X es un ion de halógeno seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , e I^- , M' es un ion de metal bivalente; en la que n es un porcentaje en peso de 0,05% a 50% de MX, basado en el peso total del MX y $M'O_yF_z$, y en la que y y z son las fracciones en moles de oxígeno y flúor en $M'O_yF_z$, respectivamente.

15

12. El método de la reivindicación 11, en el que la suspensión en la etapa (C) se extruye para formar un extrusado, antes de que el disolvente sea eliminado para formar un residuo sólido.

20 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que el ion de metal bivalente es Mg^{2+} o Ni^{2+} , en el que el ion de metal alcalino es Cs^+ o K^+ , y en el que el ion de halógeno se selecciona del grupo que consiste en F^- y Cl^- .

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que el ion de metal alcalino es K^+ o Cs^+ , y en el que el ion de halógeno se selecciona del grupo que consiste en F^- y Cl^- .

25 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que MX se selecciona de un grupo que consiste en LiCl, NaCl, KCl, CsCl, LiF, NaF, KF, y CsF.

16. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que el ion de metal bivalente se selecciona del grupo que consiste en Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} .

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-16, en el que el ion de metal bivalente es Mg^{2+} o Ni^{2+} .

18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que el porcentaje en peso n es de 5% a 15%.

30 19. El método de la reivindicación 18, en el que el porcentaje en peso n es de 7,5% a 12,5%.