

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 217**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2009 PCT/US2009/043118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09137658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2009 E 09743644 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2271725**

54 Título: **Composiciones que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

07.05.2008 US 126810

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

73 Titular/es:

**THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**MAHLER, BARRY, ASHER y
NAPPA, MARIO, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 667 217 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

Composiciones que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1-trifluoropropeno

Antecedentes

1. Campo de la invención.

- 5 La presente descripción se refiere al campo de las composiciones que pueden ser útiles como composiciones de transferencia de calor, propulsores de aerosoles, agentes espumantes, agentes de soplado, disolventes, agentes de limpieza, fluidos portadores, agentes de secado por desplazamiento, agentes de abrasión para pulido, medios de polimerización, agentes de expansión para poliolefinas y poliuretano, dieléctricos gaseosos, agentes extintores, y
10 agentes de extinción de incendios en forma líquida o gaseosa. En particular, la presente descripción se refiere a composiciones que pueden ser útiles como composiciones de transferencia de calor, que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf o 1234yf).

2. Descripción de la técnica relacionada

- 15 Las nuevas regulaciones ambientales han llevado a la necesidad de nuevas composiciones para su uso en aparatos de refrigeración, de bombas de calor, y de acondicionamiento de aire. Son de particular interés los compuestos de bajo potencial de calentamiento global.

Las composiciones de bajo potencial de calentamiento global que comprenden, entre otros, HFO-1234yf se describen en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2006/243944 A1 (Minor, Barbara et al.) y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número US 2008/058562 A1 (Petrov et al.).

Sumario de la invención

- 20 Los solicitantes han encontrado que, al preparar tales nuevos compuestos de bajo potencial de calentamiento global, están presentes en pequeñas cantidades ciertos compuestos adicionales.

- Por lo tanto, según la presente invención, se proporciona una composición que comprende HFO-1234yf, HFO-1243zf y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en HFO-1234ze, HCFC-243db, HCFC-244db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, etileno, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HFC-254fb, HCFC-1131, HFC-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba y HFC-227ca. La
25 composición contiene menos del 1 por ciento en peso del HFO-1243zf y al menos de un compuesto adicional.

- Las composiciones que comprenden HCFC-243db, HCFO-1233xf, y/o HCFC-244db son útiles en los procesos para fabricar HFO-1234yf. Por lo tanto, las composiciones que comprenden 1234yf pueden contener alguna cantidad de
30 HCFC-243db, HCFO-1233xf, y/o HCFC-244db, además de otros compuestos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo esquemático que muestra una reacción para producir HFO-1234yf a partir de 243db.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 35 Se ha sugerido usar HFO-1234yf como refrigerante, fluido de transferencia de calor, propulsor de aerosoles, agente de expansión de espuma, entre otros usos. También se ha encontrado, ventajosamente, que HFO-1234yf tiene un bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) según lo informado por V. C. Papadimitriou, et al. en Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, volumen 9, páginas 1-13. Por lo tanto, HFO-1234yf es un buen candidato para reemplazar los refrigerantes de HFC saturados de más alto GWP (por sus siglas en inglés).

- 40 En una realización, la presente descripción proporciona una composición que comprende HFO-1234yf, HFO-1243zf y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en HFO-1234ze, HCFC-243db, HCFC-244db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, etileno, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HFC-254fb, HCFC-1131, HFO-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, HFC-227ca.

- 45 La cantidad total de HFO-1243zf y de compuesto(s) adicional(es) en la composición que comprende HFO-1234yf varía de mayor que cero por ciento en peso a menor que 1 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, las impurezas presentes en HCFC-243db, HCFO-1233xf, y HCFC-244bb permanecerán intactas durante la reacción para producir HFO-1234yf, por lo tanto, las mismas están incluidas en los compuestos adicionales.

- 50 Las composiciones descritas en la presente invención que comprenden HFO-1234yf son útiles como composiciones de transferencia de calor de bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés), propelentes de

aerosoles, agentes espumantes, agentes de soplado, disolventes, agentes de limpieza, fluidos portadores, agentes de secado por desplazamiento, agentes abrasivos para pulido, medios de polimerización, agentes de expansión para poliolefinas y poliuretanos, dieléctricos gaseosos, agentes extintores, y agentes de extinción de incendios en forma líquida o gaseosa. Las composiciones descritas pueden actuar como un fluido de trabajo usado para transportar calor desde una fuente de calor a un sumidero de calor. Dichas composiciones de transferencia de calor también pueden ser útiles como refrigerante en un ciclo en donde el fluido sufre un cambio de fase; es decir, de un líquido a un gas, y viceversa.

Ejemplos de sistemas de transferencia de calor incluyen pero no se limitan a acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, refrigeradores de cámara, bombas de calor, refrigeradores móviles, unidades de acondicionamiento de aire móviles, y combinaciones de los mismos.

Como se usa en la presente invención, aparato de refrigeración móvil, aparato de acondicionamiento de aire móvil o aparato de calentamiento móvil se refiere a cualquier aparato de refrigeración, de aire acondicionado, o de calefacción incorporado a una unidad de transporte por carretera, ferrocarril, mar o aire. Además, las unidades móviles de refrigeración o de acondicionamiento de aire, incluyen aquellos aparatos que son independientes de cualquier soporte móvil y se conocen como sistemas "intermodales". Dichos sistemas intermodales incluyen los "contenedores" (transporte marítimo/terrestre combinado), así como "cajas móviles" (transporte por carretera/ferrocarril combinado).

Tal como se usa en la presente invención, los sistemas de transferencia de calor estacionarios son sistemas asociados o están unidos a edificios de cualquier variedad. Estas aplicaciones estacionarias pueden ser bombas de calor y de acondicionamiento de aire estacionarias (que incluyen pero no se limitan a, enfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, comerciales o industriales, y que incluyen enfriadores de ventana, de conducto, sin conductos, de paquete terminal, y aquellas unidades exteriores pero conectadas al edificio, tales como los sistemas de techo). En aplicaciones de refrigeración estacionarias, las composiciones descritas pueden ser útiles en equipos que incluyen refrigeradores y congeladores comerciales, industriales o residenciales, máquinas de hielo, refrigeradores y congeladores autónomos, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, refrigeradores y congeladores de cámara, y cámaras frigoríficas, y sistemas de combinación. En algunas realizaciones, las composiciones descritas se pueden usar en los sistemas de refrigeradores de supermercados.

En la Tabla 1 se definen los compuestos que componen las composiciones descritas.

Tabla 1

Código	Estructura	Nombre químico
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etileno
CFC-13	CF_3Cl	Clorotrifluorometano
HFC-23	CHF_3	Trifluorometano
HCFC-133a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	2-cloro-1,1,1-trifluoroetano
HFO-134	CHF_2CHF_2	1,1,2,2-tetrafluoroetano
HFO-134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,2-tetrafluoroetano
HFC-143a	CF_3CH_3	1,1,1-trifluoroetano
HFC-152a	CHF_2CH_3	1,1-difluoroetano
HFC-227ca	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,2,3,3-heptafluoropropano
HCFC-233ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2,2-tricloro-3,3,3-trifluoropropano
HCFC-234ab	$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{F}$	2,2-dicloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano
HFC-236fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano
HCFC-243fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	3,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano
HCFC-243db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano
HCFC-244bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano
HCFC-244db	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$	2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano
HFC-245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,3,3-pentafluoropropano

Código	Estructura	Nombre químico
HFC-245cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,2,2-pentafluoropropano
HFC-245eb	$\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$	1,1,1,2,3-pentafluoropropano
HCFC-253fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3-cloro-1,1,1-trifluoropropano
HFC-254fb	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,1,3-trafluoropropano
HCO-1130	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- y/o Z-1,2-dicloroeteno
HCO-1130a	$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$	1,1-dicloroeteno
HCFC-1131	$\text{CHF}=\text{CHCl}$	E- y/o Z-1-cloro-2-fluoroetano
HFO-1141	$\text{CHF}=\text{CH}_2$	fluoroetano
HCFO-1223xd	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	1,2-difluoro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1233zd	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	E- y/o Z-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1233xf	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	2-cloro-1,1,1-trifluoropropeno
HFO-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,3-trafluoropropeno
HFO-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	E- y/o Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HCFO-1242zf	$\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3-cloro-3,3-difluoropropeno
HFO-1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	1,1,1-trifluoropropeno (TFP)
HFO-1336	$\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$	E- y/o Z-hexafluorobuteno

HCFC-243db, HCFO-1233xf, y HCFC-244bb están disponibles de fabricantes especializados en productos químicos, que incluyen SynQuest Laboratories, Inc. (Alachua, FL, EE.UU.) o se pueden preparar como se describe en la presente invención. Por ejemplo, HCFC-243db, HCFO-1233xf, y HCFC-244bb se pueden preparar por cloración no catalítica de HFO-1243zf, como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente Internacional de Número WO2008/054782, publicada el 8 de Mayo de 2008. También se pueden preparar HCFO-1233xf y HCFC-244bb por fluoración catalítica de 243db como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente Internacional de Número WO2008/054781, publicada el 8 de Mayo de 2008. Los compuestos adicionales presentes en cada composición descrita dependerán del método de fabricación.

En algunas realizaciones, ciertos compuestos precursores para HCFC-243db, HCFO-1233xf, o HCFC-244bb contienen impurezas que luego aparecen como compuestos adicionales en las composiciones descritas. En otras realizaciones, estos compuestos precursores pueden por ellos mismos reaccionar durante la formación de 243db para formar compuestos adicionales que luego aparecen en las composiciones de HCFC-243db. En otras realizaciones, las condiciones de reacción bajo las que se producen HCFC-243db, HCFO-1233xf, o HCFC-244bb también producen subproductos, lo que significa que se pueden producir vías de reacción adventicias de forma simultánea para producir compuestos distintos de HCFC-243db, HCFO-1233xf o HCFC-244bb, y la cantidad e identidad de estos compuestos adicionales dependerá de las condiciones particulares bajo las cuales se producen HCFC-243db, HCFO-1233xf o HCFC-244bb.

En una realización, se puede producir HFO-1234yf en una sola etapa a partir de HCFC-243db. En otra realización, la secuencia de reacción se puede llevar a cabo de una manera escalonada. En otra realización, se puede producir HCFO-1233xf a partir de HCFC-243db y luego se puede convertir directamente el HCFO-1233xf a HFO-1234yf. En otra realización adicional, se puede producir HCFC-244bb a partir de HCFC-243db, y luego se puede convertir el HCFC-244bb a HFO-1234yf.

Fluorocloración de HFO-1243zf

En algunas realizaciones, se puede usar HFO-1243zf para producir HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFC-244db, y/o HFO-1234yf por fluorocloración. HFO-1243zf está disponible comercialmente de E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, DE, EE.UU.).

La reacción de fluorocloración se puede llevar a cabo en fase líquida o vapor. Para las realizaciones en fase líquida de la invención, se puede llevar a cabo la reacción de HFO-1243zf con HF y Cl_2 en un reactor de fase líquida que opera en modo por lotes, semi-lotes, semicontinuo, o continuo. En el modo por lotes, se combinan HFO-1243zf, Cl_2 y HF en un autoclave o en otro recipiente de reacción adecuado, y se calientan a la temperatura deseada.

En una realización, esta reacción se lleva a cabo en el modo por semi-lotes alimentando Cl_2 a un reactor de fase líquida que contiene HF y HFO-1243zf, o alimentando HFO-1243zf y Cl_2 a un reactor de fase líquida que contiene

HF, o alimentando Cl_2 a una mezcla que contiene HF y los productos de reacción formados calentando inicialmente HFO-1243zf y HF. En otra realización, se pueden alimentar HF y Cl_2 a un reactor de fase líquida que contiene una mezcla de HFO-1243zf y los productos de reacción formados por reacción de HF, Cl_2 , y HFO-1243zf. En otra realización del proceso en fase líquida, se pueden alimentar concurrentemente HF, Cl_2 , y HFO-1243zf en la relación estequiométrica deseada al reactor que contiene una mezcla de HF y los productos de reacción formados por la reacción de HF, Cl_2 , y HFO-1243zf.

Temperaturas adecuadas para la reacción de HF y Cl_2 con HFO-1243zf en el reactor de fase líquida son, en una realización, de aproximadamente 80°C a aproximadamente 180°C , y en otra realización, de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C . Temperaturas más altas típicamente dan como resultado una mayor conversión del HFO-1243zf.

Una relación molar adecuada de HF a la cantidad total de HFO-1243zf alimentada al reactor de fase líquida es, en una realización, al menos la estequiométrica y en otra realización, es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1. Son de destacar las realizaciones en donde la relación molar de HF a HFO-1243zf es de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 50:1. Una relación molar adecuada de Cl_2 a la cantidad total de HFO-1243zf alimentado al reactor de fase líquida es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1.

La presión del reactor en el proceso en fase líquida no es crítica, y en las reacciones por lotes suele ser la presión autógena del sistema a la temperatura de reacción. La presión del sistema aumenta a medida que se forma cloruro de hidrógeno por la sustitución de los sustituyentes de hidrógeno por el cloro, y por la sustitución de los sustituyentes de cloro por el flúor en los materiales de partida y en los productos de reacción intermedios. En un proceso continuo, es posible establecer la presión del reactor de tal manera que los productos de reacción de punto de ebullición más bajo, tales como HCl, HFO-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$), E/Z-1234ze (E/Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$), y HFC-245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$), se ventean desde el reactor, opcionalmente a través de una columna de relleno o condensador. De esta manera, los compuestos intermedios de mayor punto de ebullición permanecen en el reactor y se eliminan los productos volátiles. Presiones típicas del reactor son de aproximadamente 239 kPa (20 psig) a aproximadamente 6.994 kPa (1.000 psig).

En algunas realizaciones, en las que la reacción se realiza usando un proceso en fase líquida, los catalizadores que se pueden usar incluyen carbono, AlF_3 , BF_3 , $\text{FeCl}_{3-a}\text{F}_a$ (donde $a = 0$ a 3), FeX_3 soportado sobre carbono, $\text{SbCl}_{3-a}\text{F}_a$, AsF_3 , $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (donde $b = 0$ a 5 y $M = \text{Sb}$, Nb , Ta o Mo), y $\text{M}'\text{Cl}_{4-c}\text{F}_c$ (donde $c = 0$ a 4, y $M' = \text{Sn}$, Ti , Zr o Hf). En otra realización, los catalizadores para el proceso en fase líquida son $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (donde $b = 0$ a 5 y $M = \text{Sb}$, Nb o Ta).

En otra realización, la reacción de HF y Cl_2 con HFO-1243zf se lleva a cabo en fase vapor. Típicamente, se usa un reactor calentado. Son posibles varias configuraciones de reactor, incluyendo la orientación horizontal o vertical del reactor, así como la secuencia de reacción del HFO-1243zf con HF y Cl_2 . En una realización de la invención, el HFO-1243zf se puede vaporizar inicialmente, y alimentar al reactor como un gas.

En otra realización de la invención, se puede poner en contacto HFO-1243zf con HF, opcionalmente en presencia de Cl_2 , en un pre-reactor antes de la reacción en el reactor de fase vapor. En una realización, el pre-reactor puede estar vacío. En otra realización, el reactor está lleno con un relleno adecuado tal como aleaciones de níquel-cobre comercialmente disponibles de Special Metals Corp. (New Hartford, Nueva York) bajo la marca comercial Monel®, (en adelante "Monel®"), aleaciones a base de níquel comercialmente disponibles de Haynes International (Kokomo, Indiana) bajo la marca comercial Hastelloy®, (en adelante "Hastelloy®"), u otras virutas o lana de aleación de níquel, u otro material inerte al HCl y HF que permita una mezcla eficiente de HFO-1243zf y vapor de HF.

Temperaturas adecuadas para el pre-reactor en una realización son de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C , en otra realización, de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C . Temperaturas mayores que aproximadamente 100°C dan como resultado alguna conversión del HFO-1243zf a compuestos con un mayor grado de fluoración. Temperaturas más altas dan como resultado una mayor conversión del HFO-1243zf que entra al reactor y un mayor grado de fluoración en los compuestos convertidos. Bajo estas condiciones, por ejemplo, una mezcla de HF, Cl_2 , y HFO-1243zf se convierte en una mezcla que contiene predominantemente HCFC-243db y HCFC-244db ($\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$).

El grado de fluoración refleja el número de sustituyentes de flúor que reemplazan a los sustituyentes de cloro en el HFO-1243zf y en sus productos clorados. Por ejemplo, HCFC-253fb representa un mayor grado de fluoración que HCC-250fb, y HFO-1243zf representa un mayor grado de fluoración que HCO-1240zf.

La relación molar de HF a la cantidad total de HFO-1243zf en el pre-reactor es en una realización, de aproximadamente la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de HFO-1243zf a aproximadamente 50:1. En otra realización, la relación molar de HF a la cantidad total de HFO-1243zf en el pre-reactor es de aproximadamente el doble de la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de HFO-1243zf a aproximadamente 30:1. En otra realización, la relación molar de HF a la cantidad total de HFO-1243zf está presente en el pre-reactor, y no se añade cantidad adicional de HF a la zona de reacción en fase vapor.

En otra realización, el HFO-1243zf se puede poner en contacto con Cl_2 en un pre-reactor, opcionalmente en presencia de HF, antes de la reacción en el reactor de fase vapor.

Temperaturas adecuadas para el pre-reactor para esta realización de la invención son de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C, preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C. Bajo estas condiciones, al menos una parte de HFO-1243zf se convierte a HCFC-243db. Temperaturas más altas típicamente dan como resultado un mayor grado de halogenación del HFO-1243zf.

- 5 El grado de halogenación refleja el número total de sustituyentes de halógeno (cloro más flúor) en un producto de halopropano y/o halopropeno. Por ejemplo, HFO-1234yf tiene un mayor grado de halogenación (es decir, 4) que HFO-1243zf (es decir, 3).

- 10 La relación molar de Cl_2 a la cantidad total de HFO-1243zf es, en una realización, de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1. En otra realización, la relación molar de Cl_2 a la cantidad total de HFO-1243zf es de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1:1.

En una realización, el HFO-1243zf se vaporiza, opcionalmente en presencia de HF, y se alimenta a un pre-reactor o a un reactor de fase vapor junto con HF y Cl_2 .

- 15 Temperaturas adecuadas para la reacción en fase vapor son de aproximadamente 120°C a aproximadamente 500°C. Temperaturas de desde aproximadamente 250°C a aproximadamente 350°C favorecen la formación de HFO-1234yf y HFC-245cb. Temperaturas de desde aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C favorecen la formación de HFO-1234ze, HFC-245fa y HCFO-1233zd. A temperaturas de desde aproximadamente 250°C a aproximadamente 450°C, también se produce algo de HCFO-1233xf. Temperaturas más altas dan como resultado una mayor conversión de HFO-1243zf y mayores grados de fluoración y halogenación en los compuestos convertidos.

- 20 Presiones de reactor adecuadas para el reactor de fase vapor pueden ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 atmósferas. Se puede emplear ventajosamente una presión de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 atmósferas para facilitar la separación del HCl de los otros productos de reacción, y el tiempo de reacción adecuado puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 segundos, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 segundos.

- 25 La relación molar de HF a la cantidad total de HFO-1243zf para la reacción en fase vapor es, en una realización, de aproximadamente la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de HFO-1243zf a aproximadamente 50:1 y, en otra realización, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 30:1.

- 30 En una realización, se usa un catalizador en la zona de reacción para la reacción en fase vapor de HF y Cl_2 con HFO-1243zf. Catalizadores de clorofluoración que se pueden usar en la reacción en fase vapor incluyen carbono; grafito; alúmina; alúmina fluorada; fluoruro de aluminio; alúmina soportada sobre carbono; fluoruro de aluminio soportado sobre carbono; alúmina fluorada soportada sobre carbono; fluoruro de magnesio soportado sobre fluoruro de aluminio; metales (que incluyen metales elementales, óxidos metálicos, halogenuros metálicos, y/u otras sales metálicas); metales soportados sobre fluoruro de aluminio; metales soportados sobre alúmina fluorada; metales soportados sobre alúmina; y metales soportados sobre carbono; mezclas de metales.

- 35 Metales adecuados para usar como catalizadores (opcionalmente soportados sobre alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada o carbono) incluyen cromo, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, manganeso, renio, escandio, itrio, lantano, titanio, zirconio y hafnio, cobre, plata, oro, zinc, y/o metales con un número atómico de 58 a 71 (es decir, los metales lantánidos). En una realización, cuando se usa en un soporte, el contenido total de metal del catalizador será de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso basado en el peso total del catalizador; en otra realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total del catalizador.

- 45 Catalizadores de clorofluoración adecuados para las reacciones en fase vapor incluyen catalizadores que contienen cromo, que incluyen óxido de cromo (III) (Cr_2O_3); Cr_2O_3 con otros metales tales como haluros de magnesio o haluros de zinc soportados sobre Cr_2O_3 ; haluros de cromo (III) soportados sobre carbono; mezclas de cromo y magnesio (que incluyen metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos, y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportados sobre grafito; y mezclas de cromo y otros metales (que incluyen metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos, y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportados sobre grafito, alúmina, o haluros de aluminio tales como fluoruro de aluminio.

- 50 En la técnica son bien conocidos los catalizadores que contienen cromo. Se pueden preparar ya sea por métodos de precipitación o por métodos de impregnación como los que se describen generalmente por Satterfield en las páginas 87-112 en *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª edición (McGraw-Hill, Nueva York, 1991).

- 55 Son de destacar los catalizadores de clorofluoración que comprenden al menos un componente que contiene cromo seleccionado del grupo que consiste en alfa-óxido de cromo cristalino donde de aproximadamente un 0,05% atómico a aproximadamente un 6% atómico de los átomos de cromo en la red del alfa-óxido de cromo se reemplazan por átomos de cobalto trivalente, y alfa-óxido de cromo cristalino donde de aproximadamente un 0,05% atómico a aproximadamente un 6% atómico de los átomos de cromo en la red del alfa-óxido de cromo se reemplazan por átomos de cobalto trivalente que se han tratado con un agente de fluoración. Estos catalizadores, que incluye su

preparación, se han descrito en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos de Número US2005/0228202.

Opcionalmente, los catalizadores que contienen los metales descritos anteriormente se pueden pretratar con HF. Este pretratamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, colocando el catalizador que contiene el metal en un recipiente adecuado y, a continuación, haciendo pasar HF sobre el catalizador que contiene el metal. En una realización, dicho contenedor puede ser el reactor usado para realizar la reacción de clorofluoración. En una realización, el tiempo de pretratamiento es de aproximadamente 15 a aproximadamente 300 minutos, y la temperatura de pretratamiento es de aproximadamente 200°C a aproximadamente 450°C.

En una realización, la mezcla de producto comprende HFC-245cb, HFC-245fa, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HCFO-1233zd y HCFO-1233xf.

En una realización, los subproductos de halopropano que se pueden formar en las reacciones de clorofluoración con mayores grados de halogenación y/o fluoración que los pentafluoropropanos incluyen $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC-216aa), $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ (CFC-216ba), $\text{CF}_3\text{CClF}_2\text{CF}_3$ (CFC-217ba), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClF}_2$ (CFC-217ca), $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ (HFC-227ea), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ (HFC-227ca), $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ (HCFC-226ba), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$ (HCFC-226ca), $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ (HCFC-226da), $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHF}_2$ (HCFC-225aa), $\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$ (HCFC-225ba), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ (HCFC-225ca), $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ (CFC-215aa), $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb), $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-214ab), $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClF}$ (HCFC-224aa), y $\text{CF}_3\text{CClFCHCl}_2$ (HCFC-224ba).

En una realización, los subproductos de halopropeno que se pueden formar en las reacciones de clorofluoración con un mayor grado de halogenación que los tetrafluoropropenos incluyen $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ (HCFO-1223xd).

En una realización, el producto comprende HCFC-243db y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en etileno, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFO-1234yf, HFO-1243zf, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1234ze, HFO-1336, HCFC-244db, HFC-245fa, HFC-245cb, HCFC-133a, HCFC-254fb, HCFC-1131, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFO-1242zf, HCFC-253fb, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba, y HFC-227ca.

En los casos donde la mezcla de productos producida por los procedimientos de esta invención comprende (i) compuestos de productos HFC-245cb, HFC-245fa, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HCFO-1233zd y HCFO-1233xf, (ii) HF, HCl, y Cl_2 , (iii) subproductos de alto punto de ebullición, tales como $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-243db), $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ (HCFC-244bb) y (iv) subproductos clorados, tales como $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{F}_4$, $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_5$, C_3HClF_6 , $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$, y $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$, se pueden emplear los procesos de separación, tales como la destilación, para recuperar los compuestos del producto a partir de dicha mezcla de productos.

Fluoración de HCFC-243db

En algunas realizaciones, se puede usar el HCFC-243db para preparar HCFC-HCFO-1233xf, HCFC-244db, y/o HFO-1234yf por fluoración. Estas reacciones se muestran en la Figura 1. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo en fase líquida o vapor. Para las realizaciones en fase líquida de la invención, la reacción de HCFC-243db con HF se puede realizar en un reactor de fase líquida que opera en modo por lotes, semi-lotes, semicontinuo, o continuo. En el modo por lotes, en el inicio, HCFC-243db y HF se combinan en un autoclave, o en otro recipiente de reacción adecuado y se calientan a la temperatura deseada.

En una realización, esta reacción se lleva a cabo en modo por semi-lotes alimentando HF a un reactor de fase líquida que contiene HCFC-243db, o alimentando HCFC-243db a un reactor de fase líquida que contiene HF, o alimentando HF a una mezcla que contiene HF y productos de reacción formados calentando inicialmente HCFC-243db y HF. En otra realización, se puede alimentar el HF a un reactor de fase líquida que contiene una mezcla de HCFC-243db y productos de reacción formados por la reacción de HF, y HCFC-243db. En otra realización del proceso en fase líquida, HF y HCFC-243db se pueden alimentar concurrentemente en la relación estequiométrica deseada al reactor que contiene una mezcla de HF y productos de reacción formados por reacción de HF y HCFC-243db.

Temperaturas adecuadas para la reacción de HF con HCFC-243db en el reactor de fase líquida son, en una realización, de aproximadamente 80°C a aproximadamente 180°C, en otra realización, de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C. Temperaturas más altas normalmente dan como resultado una mayor conversión del HCFC-243db.

Una relación molar adecuada de HF a HCFC-243db alimentada al reactor de fase líquida es, en una realización, al menos la estequiométrica y, en otra realización, es de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 100:1. Son de destacar realizaciones en donde la relación molar de HF a HCFC-243db es de aproximadamente 8:1 a aproximadamente 50:1.

La presión del reactor en el proceso en fase líquida no es crítica y en las reacciones por lotes suele ser la presión autógena del sistema a la temperatura de reacción. La presión del sistema aumenta a medida que se forma cloruro de hidrógeno por la sustitución de los sustituyentes de cloro por el flúor en el HCFC-243db y en los productos de

reacción intermedios. En un proceso continuo, es posible ajustar la presión del reactor de tal manera que los productos de reacción de menor punto de ebullición, tales como HCl, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ y $E/Z\text{-CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, se ventean del reactor, opcionalmente a través de una columna rellena o condensador. De esta manera, los productos intermedios de mayor punto de ebullición permanecen en el reactor y se eliminan los productos volátiles. Presiones típicas del reactor son de aproximadamente 239 kPa (20 psig) a aproximadamente 6.994 kPa (1.000 psig).

En realizaciones en las que la reacción se lleva a cabo usando un proceso en fase líquida, los catalizadores que se pueden usar incluyen carbono, AlF_3 , BF_3 , $\text{FeCl}_{3-a}\text{F}_a$ (donde $a = 0$ a 3), FeX_3 soportado sobre carbono, $\text{SbCl}_{3-a}\text{F}_a$, AsF_3 , $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (donde $b = 0$ a 5 y $M = \text{Sb, Nb, Ta o Mo}$) y $\text{M}'\text{Cl}_{4-c}\text{F}_c$ (donde $c = 0$ a 4 , y $M' = \text{Sn, Ti, Zr o Hf}$). En una realización, los catalizadores para el proceso en fase líquida son $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (donde $b = 0$ a 5 y $M = \text{Sb, Nb o Ta}$).

En una realización, la reacción de HF con HCFC-243db se lleva a cabo en la fase vapor. Típicamente, se usa un reactor calentado. Son posibles varias configuraciones de reactor que incluyen la orientación horizontal o vertical del reactor así como la secuencia de reacción de los materiales de partida con HF. En una realización, el HCFC-243db se puede vaporizar inicialmente y alimentar al reactor como un gas.

En otra realización de la invención, el HCFC-243db se puede poner en contacto con HF en un pre-reactor antes de la reacción en el reactor de fase vapor. El pre-reactor puede estar vacío, pero preferiblemente está lleno con un relleno adecuado tal como aleaciones de níquel-cobre comercialmente disponibles de Special Metals Corp. (New Hartford, Nueva York) bajo la marca comercial Monel®, aleaciones a base de níquel tales como Hastelloy®, u otras virutas o lana de aleación de níquel, u otro material inerte al HCl y HF que permita una mezcla eficiente de HCFC-243db y vapor de HF.

Temperaturas adecuadas para el pre-reactor en una realización son de aproximadamente 80°C a aproximadamente 250°C , en otra realización, de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C . Temperaturas mayores que aproximadamente 100°C dan como resultado alguna conversión del HCFC-243db a compuestos con un mayor grado de fluoración. Temperaturas más altas dan como resultado una mayor conversión del HCFC-243db que entra al reactor y un mayor grado de fluoración en los compuestos convertidos. Bajo estas condiciones, por ejemplo, una mezcla de HF y HCFC-243db se convierte en una mezcla que contiene predominantemente HF, HCl, HCFC-243db, HCFC-244db ($\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$) y HCFO-1233xf.

El grado de fluoración refleja el número de sustituyentes de flúor que reemplazan a los sustituyentes de cloro en el HCFC-243db y en sus productos fluorados. Por ejemplo, HFO-1234yf representa un mayor grado de fluoración que HCFO-1233xf.

La relación molar de HF a la cantidad total de HCFC-243db en el pre-reactor es, en una realización, de aproximadamente la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de HCFC-243db a aproximadamente 50:1. En otra realización, la relación molar de HF a la cantidad total de HCFC-243db en el pre-reactor es de aproximadamente el doble de la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de HCFC-243db a aproximadamente 30:1. En otra realización, la relación molar de HF a la cantidad de HCFC-243db está presente en el pre-reactor, y no se añade cantidad adicional de HF a la zona de reacción en fase vapor.

En una realización, el HCFC-243db y el HF se vaporizan y se alimentan a un pre-reactor o a un reactor de fase vapor.

Temperaturas adecuadas para la reacción en fase vapor son de aproximadamente 120°C a aproximadamente 500°C . Temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 350°C favorecen la formación de HFO-1234yf y HFC-245cb y HCFO-1233xf. Temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C favorecen la formación adicional de HFO-1234ze, HFC-245fa, y HCFO-1233zd. Temperaturas más altas dan como resultado una mayor conversión de HCFC-243db y mayores grados de fluoración en los productos convertidos. Temperaturas del reactor de desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 275°C favorecen la formación de HCFO-1233xf como el producto principal.

Presiones del reactor adecuadas para el reactor de fase vapor pueden ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 atmósferas. Se puede emplear ventajosamente una presión de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 atmósferas para facilitar la separación del HCl de los otros productos de reacción, y el tiempo de reacción adecuado puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 segundos, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 segundos.

La relación molar de HF a la cantidad de HCFC-243db para la reacción en fase vapor es, en una realización, de aproximadamente la relación estequiométrica de HF a la cantidad de HCFC-243db a aproximadamente 50:1 y, en otra realización, de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 30:1.

En algunas realizaciones, se usa un catalizador en la zona de reacción para la reacción en fase vapor de HF con HCFC-243db. Catalizadores de fluoración que se pueden usar en la reacción en fase vapor incluyen carbono; grafito; alúmina; alúmina fluorada; fluoruro de aluminio; alúmina soportada sobre carbono; fluoruro de aluminio soportado sobre carbono; alúmina fluorada soportada sobre carbono; fluoruro de magnesio soportado sobre fluoruro de aluminio; metales (incluidos metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas);

metales soportados sobre fluoruro de aluminio; metales soportados sobre alúmina fluorada; metales soportados sobre alúmina; y metales soportados sobre carbono; mezclas de metales.

Metales adecuados para usar como catalizadores (opcionalmente soportados sobre alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada o carbono) incluyen cromo, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, manganeso, renio, escandio, itrio, lantano, titanio, zirconio, y hafnio, cobre, plata, oro, zinc, y/o metales con un número atómico de 58 a 71 (es decir, los metales lantánidos). En algunas realizaciones, cuando se usa en un soporte, el contenido total de metal del catalizador será de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso basado en el peso total del catalizador; en otra realización, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total del catalizador.

- 5 Catalizadores de fluoración típicos para las reacciones en fase vapor en esta invención incluyen catalizadores que contienen cromo, que incluyen óxido de cromo (III) (Cr_2O_3); Cr_2O_3 con otros metales tales como haluros de magnesio o haluros de zinc soportados sobre Cr_2O_3 ; haluros de cromo (III) soportados sobre carbono; mezclas de cromo y magnesio (que incluyen metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos, y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportados sobre grafito; y mezclas de cromo y otros metales (que incluyen metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos, y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportados sobre grafito, alúmina, o haluros de aluminio tales como fluoruro de aluminio.
- 10
- 15

En la técnica son bien conocidos los catalizadores que contienen cromo. Se pueden preparar ya sea por métodos de precipitación o por métodos de impregnación como los que se describen generalmente por Satterfield en las páginas 87-112 en *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2ª edición (McGraw-Hill, Nueva York, 1991).

- 20 Son de destacar los catalizadores de fluoración que comprenden al menos un componente que contiene cromo seleccionado del grupo que consiste en alfa-óxido de cromo cristalino donde de aproximadamente un 0,05% atómico a aproximadamente un 6% atómico de átomos de cromo en la red del óxido de cromo se reemplazan por átomos de cobalto trivalente, y alfa-óxido de cromo cristalino donde de aproximadamente un 0,05% atómico a aproximadamente un 6% atómico de átomos de cromo en la red del óxido de cromo se reemplazan por átomos de cobalto trivalente que se han tratado con un agente de fluoración. Estos catalizadores, incluyendo su preparación, se han descrito en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos de Número US2005/0228202.
- 25

Opcionalmente, los catalizadores que contienen los metales descritos anteriormente se pueden pretratar con HF. Este pretratamiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, colocando el catalizador que contiene el metal en un recipiente adecuado y, a continuación, haciendo pasar HF sobre el catalizador que contiene el metal. En una realización de esta invención, dicho recipiente puede ser el reactor usado para realizar la reacción de fluoración en esta invención. Típicamente, el tiempo de pretratamiento es de aproximadamente 15 a aproximadamente 300 minutos, y la temperatura de pretratamiento es de aproximadamente 200°C a aproximadamente 450°C.

En una realización de esta invención, la mezcla de producto comprende HFC-245cb, HFC-245fa, HFO-1234yf, HFO-1234ze, HCFO-1233zd y HCFO-1233xf.

- 35 Fluoración de HCFO-1233xf

En algunas realizaciones, se puede usar HCFO-1233xf para preparar HCFC-HCFC-244bb, y/o HFO-1234yf por fluoración. Estas reacciones se muestran en la Figura 1.

En una realización, se puede llevar a cabo la reacción de HCFO-1233xf a HCFC-244bb en la fase líquida. En otra realización, la reacción se puede llevar a cabo en la fase vapor.

- 40 En una realización, se puede llevar a cabo la reacción de HCFO-1233xf a HCFC-244bb en modo por lotes. En otra realización, la reacción se puede llevar a cabo en un modo continuo.

En una realización, se puede llevar a cabo una reacción en fase líquida de HCFO-1233xf a HCFC-244bb en presencia de un catalizador. En una realización, el catalizador puede ser un catalizador de ácido de Lewis. En una realización, el catalizador puede ser un catalizador de haluro de metal. En otra realización, el catalizador puede ser al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de talio, haluros de hierro y combinaciones de dos o más de los mismos. En otra realización, los catalizadores pueden ser al menos un catalizador seleccionado de pentacloruro de antimonio (SbCl_5), tricloruro de antimonio (SbCl_3), pentafluoruro de antimonio (SbF_5), tetracloruro de estaño (SnCl_4), tetracloruro de titanio (TiCl_4), tricloruro de hierro (FeCl_3), y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo con cualquier catalizador de fluoración conocido para reacciones en fase líquida.

- 50

En una realización, se puede llevar a cabo la reacción de HCFO-1233xf a HCFC-244bb en ausencia de catalizador.

En una realización, se puede llevar a cabo una reacción de HCFO-1233xf a HCFC-244bb en fase vapor en presencia de un catalizador. En una realización, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de cromo, un catalizador a base de hierro, o combinaciones de los mismos. En una realización, el catalizador a base de

cromo es un óxido de cromo (por ejemplo, Cr_2O_3). En una realización, el catalizador a base de hierro puede ser FeCl_3 sobre carbono.

En una realización, la reacción en fase vapor de HCFO-1233xf a HCFC-244bb se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

5 Deshidrocloración de HCFC-244bb

En algunas realizaciones, se usa la deshidrocloración de HCFC-244bb para preparar HFO-1234yf.

En una realización, se lleva a cabo la deshidrocloración de HCFC-244bb a HFO-1234yf en la fase vapor.

En una realización, se lleva a cabo la deshidrocloración en fase vapor en presencia de catalizador. En una realización, el catalizador se selecciona de catalizadores a base de carbono y/o metal. En una realización, el catalizador se puede seleccionar de un carbón activado, un catalizador a base de níquel, un catalizador a base de paladio, o cualquier combinación de estos catalizadores. En una realización, el catalizador se puede seleccionar del grupo que consiste en malla de Ni, paladio sobre carbono, paladio sobre óxido de aluminio, o combinaciones de los mismos.

En una realización, se prepara HFO-1234yf por deshidrocloración térmica de HCFC-244bb. En una realización, esta reacción ocurre en ausencia de un catalizador. En una realización, se introduce HCFC-244bb en un recipiente de reacción cuya temperatura se mantiene a una temperatura lo suficientemente alta como para efectuar la deshidrocloración térmica del HCFC-244bb. En una realización, la temperatura es lo suficientemente alta como para efectuar la deshidrocloración térmica del HCFC-244bb a una conversión porcentual de al menos un 50%. En otra realización, la temperatura es lo suficientemente alta como para efectuar la deshidrocloración térmica del HCFC-244bb a una conversión porcentual de al menos un 65%. En otra realización adicional, la temperatura es lo suficientemente alta como para efectuar la deshidrocloración térmica del HCFC-244bb a una conversión porcentual de al menos un 80%. En otra realización adicional, la temperatura es lo suficientemente alta como para efectuar la deshidrocloración térmica del HCFC-244bb a una conversión porcentual de al menos un 70% durante al menos 12 horas de operación en continuo.

En una realización, se introduce HCFC-244bb en un recipiente de reacción cuya temperatura se mantiene a una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C. En otra realización, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene en el intervalo de aproximadamente 500°C a aproximadamente 650°C. En otra realización adicional, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a una temperatura lo suficientemente alta como para efectuar la pirólisis del HCFC-244bb a HFO-1234yf con una selectividad de un 80% o mayor. En otra realización adicional, la temperatura del recipiente de reacción se mantiene a una temperatura lo suficientemente alta como para efectuar la pirólisis del HCFC-244bb a HFO-1234yf con una selectividad de un 85% o mayor.

En una realización, la zona de reacción es un recipiente de reacción compuesto de materiales que son resistentes a la corrosión. En una realización, estos materiales comprenden aleaciones, tales como aleaciones a base de níquel tales como Hastelloy®, aleaciones de níquel-cromo comercialmente disponibles de Special Metals Corp. bajo la marca comercial Inconel® (en adelante "Inconel®") o aleaciones de níquel-cobre comercialmente disponibles de Special Metals Corp. (New Hartford, Nueva York) bajo la marca comercial Monel®, o recipientes con revestimientos de fluoropolímeros.

En una realización, se precalienta el HCFC-244bb en un vaporizador a una temperatura de desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C. En otra realización, se precalienta el HCFC-244bb en un vaporizador a una temperatura de desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 80°C.

En algunas realizaciones, se usa un gas diluyente inerte como un gas portador para el HCFC-244bb. En una realización, el gas portador seleccionado es nitrógeno, argón, helio o dióxido de carbono.

Sin una elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica puede, usando la descripción de la presente invención, usar la presente invención en su máxima extensión. Las siguientes realizaciones específicas, por lo tanto, se deben interpretar como meramente ilustrativas, y no limitan el resto de la descripción de ninguna manera.

Ejemplos

Procedimiento general para el análisis de los productos

El siguiente procedimiento general es ilustrativo del método usado para analizar los productos de las reacciones de fluoración. Parte del efluente total del reactor se muestreó en línea para el análisis de los productos orgánicos usando un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC/MS, por sus siglas en inglés). La cromatografía de gases usó un tubo de 6,1 m (20 pies) de largo x 0,32 cm (1/8 pulgadas) de diámetro que contenía políéter perfluorado vendido bajo la marca comercial Krytox® por E. I. du Pont de Nemours and Company (en adelante "DuPont") de Wilmington, Delaware sobre un soporte de carbono inerte. El flujo de helio fue de 30

ml/min ($5,0 \times 10^{-7}$ m³/segundo). Las condiciones de la cromatografía de gases fueron de 60°C para un período de retención inicial de tres minutos seguido de programación de temperatura a 200°C a una velocidad de 6°C/minuto.

Preparación del catalizador de cromo al 98%/cobalto al 2%

- 5 Se preparó una disolución de 784,30 gramos de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1,96 moles) y 11,64 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0,040 moles) en 2.000 ml de agua desionizada. La disolución se trató gota a gota con 950 ml de amoníaco acuoso 7,4 M hasta que el pH alcanzó aproximadamente 8,5. La suspensión se agitó durante la noche a temperatura ambiente y luego se evaporó a sequedad en aire a 110-120°C. El catalizador seco se calcinó luego en aire a 400°C durante 24 horas antes de su uso.

Leyenda

243db es $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	244db es $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$
245cb es $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	245fa es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$
1234yf es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	1233xf es $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$
1243zf es $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$	233ab es $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
1233zd es E- y/o Z- $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$	226ba es $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$
1234ze es E- y/o Z- $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$	227ca es $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$
1223xd es E- y/o Z- $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$	244bb es $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$
1141 es $\text{CHF}=\text{CH}_2$	

10 Ejemplos 1-6

Clorofluoración de HFO-1243zf

- 15 Se colocó el catalizador de 98% de cromo/2% de cobalto preparado anteriormente (21,4 gramos, 15 ml, malla de -12 a +20, (1,68 a 0,84 mm)) en un tubo reactor de aleación de níquel Inconel® de 1,58 cm (5/8") de diámetro (Special Metals. Corp. (New Hartford, Nueva York)) calentado en un baño de arena fluidizado. El catalizador se pre-fluoró por tratamiento con HF de la siguiente manera. El catalizador se calentó de 45°C a 175°C en un flujo de nitrógeno (50 cc/min) en el transcurso de aproximadamente 1,5 horas. El HF se introdujo luego en el reactor a un caudal de 50 cc/min durante 1,3 horas a una temperatura de 175°C. El flujo de nitrógeno del reactor se redujo a 20 cc/min y se aumentó el flujo de HF a 80 cc/min; este flujo se mantuvo durante 0,3 horas. Luego se aumentó gradualmente la temperatura del reactor a 400°C durante 1 hora. Después de este período, se detuvo el flujo de HF y nitrógeno, y se llevó el reactor a la temperatura de operación deseada. Luego se comenzó a pasar un flujo de vapor de HF, HFO-1243zf y Cl_2 a través del reactor. Parte del efluente del reactor se analizó mediante un GC/MS (por sus siglas en inglés) en línea.

- 25 En la Tabla 2 se muestran los resultados de la clorofluoración del HFO-1243zf sobre el catalizador de Cr/Co 98/2 a varias temperaturas de operación y a las relaciones molares indicadas de HF, HFO-1243zf y Cl_2 ; los datos analíticos se dan en unidades de % de área del GC (por sus siglas en inglés). El volumen nominal del lecho de catalizador fue de 15 cc; el tiempo de contacto (CT, por sus siglas en inglés) fue de 15 segundos. Los Ejemplos 1 y 2 se llevaron a cabo en ausencia del catalizador.

Tabla 2 (Parte A)

Clorofluoración de HFO-1243zf								
Ej. N.º	Relación HF/1243/ Cl_2	T, °C	1243zf	243db	244db	1234yf	245cb	1233xf
1	10/1/4	140	3,0	54,2	9,8	5,7	0	1,4
2 ^a	10/1/1	140	31,3	46,2	11,8	2,8	0	1,5
3 ^b	10/1/1	300	5,9	0	0	5,9	22,2	30,7
4 ^c	10/1/4	325	0	0	0	0	0	0
5	10/1/1	350	9,1	0	0	11,3	11,3	25,2
6	10/1/1	375	12,8	0	0	11,6	6,3	20,6

Tabla 2 (Parte B)

Clorofluoración de HFO-1243zf									
Ej. N.º	Relación HF/1243/Cl ₂	T, °C	1233zd	1234ze	245fa	1223xd	233ab	226ba	227ca
1	10/1/4	140	7,7	-	-	1,0	6,3	0	0
2 ^a	10/1/1	140	1,4	-	-	0	1,3	0	0
3 ^b	10/1/1	300	4,1	2,1	1,3	20,2	0	0	0
4 ^c	10/1/4	325	0	0	0	0	0	23,8	13,9
5	10/1/1	350	12,4	4,7	1,9	18,1	0	0,2	0
6	10/1/1	375	17,6	6,5	2,3	16,1	0	0,2	

0a. 243db y 244db confirmados por RMN ¹H y ¹⁹F.

b. 245cb y 1233xf confirmados por RMN ¹H y ¹⁹F.

c. Los productos adicionales fueron 215aa, 216aa, 216ba, 225aa, 225ba, 226ca, 226da.

Ejemplos 7-11

Fluoración de HCFC-243db

- 5 Se colocó el catalizador de 98% de cromo/2% de cobalto preparado anteriormente (21,4 gramos, 15 ml, malla de -12 a +20, (1,68 a 0,84 mm)) en un tubo reactor de aleación de níquel Inconel® de 1,58 cm (5/8") de diámetro calentado en un baño de arena. El catalizador se pre-fluoró por tratamiento con HF de la siguiente manera. El catalizador se calentó de 45°C a 175°C en un flujo de nitrógeno (50 cc/min) en el transcurso de aproximadamente 1,5 horas. Luego se introdujo el HF en el reactor a un caudal de 50 cc/min durante 1,3 horas a una temperatura de 175°C. Se redujo el flujo de nitrógeno del reactor a 20 cc/min y se aumentó el flujo de HF a 80 cc/min; este flujo se mantuvo durante 0,3 horas. Luego se aumentó gradualmente la temperatura del reactor a 400°C durante 1 hora. Después de este período, se detuvo el flujo de HF y nitrógeno y se llevó el reactor a la temperatura de operación deseada. Luego se inició un flujo de vapor de HF y HCFC-243db (CF₃CHClCH₂Cl) a través del reactor. Parte del efluente del reactor se analizó mediante un GC/MS (por sus siglas en inglés) en línea.

- 15 En la Tabla 3 se muestran los resultados de la fluoración del HFC-243db sobre el catalizador 98/2 Cr/Co a varias temperaturas de operación y a las relaciones molares indicadas de HF y HCFC-243db; los datos analíticos se dan en unidades de % de área del GC (por sus siglas en inglés). El volumen nominal del lecho de catalizador fue de 15 cc; el tiempo de contacto (CT, por sus siglas en inglés) fue de 15 segundos. El Ejemplo 7 se llevó a cabo en ausencia del catalizador.

Tabla 3

Fluoración de HCFC-243db											
N.º Ej.	Relación HF/243	Temp (°C)	1243zf	243db	244db	1234yf	245cb	1233xf	1233zd	1234ze	245fa
7	5/1	140	0,1	88,4	7,4	0	0	3,9	0	0	0
8	10/1	275	0	0,2	0,6	1,3	4,8	90,0	0	0,7	1,0
9	20/1	325	0	0	0	19,1	11,4	61,7	2,3	3,1	1,9
10	20/1	350	0	0	0	32,2	8,1	45,3	4,7	7,9	0,9
11	20/1	400	0	0	0	17,9	6,6	36,3	19,7	14,4	3,6

20 Ejemplo 12

Reacción de HFC-243db con HF en presencia de TaF₅

- 25 Se cargó un tubo Hastelloy® C de 210 ml con 10,0 gramos (0,0599 moles) de HCFC-243db y 25,4 gramos (0,040 moles) de pentafluoruro de tantalio. Luego se cargó el tubo con 40,0 gramos (2,0 moles) de fluoruro de hidrógeno. Se calentó el tubo a 150°C y se mantuvo de 149°C a 150°C durante ocho horas con agitación. Luego se enfrió el tubo a temperatura ambiente y se trató con 100 ml de agua. El contenido del tubo se descargó, y se recogió y neutralizó una pequeña capa orgánica. La muestra fue de un 91,1% de HCFC-243db sin convertir; el análisis por GC-MS (por sus siglas en inglés) de los productos convertidos fue el siguiente:

Tabla 4

Componente	% de Área del GC
HFC-245cb	39,3
HFC-245fa	5,5
C ₃ H ₃ ClF ₄	9,2
C ₃ H ₃ ClF ₄	27,6
HCFC-253fb	2,9
HCFC-234ab	8,6
HCFC-243fa	6,9

Ejemplo 13

Fluoración de HCFO-1233xf a HCFC-244bb

- 5 Se vertió el contenido de un pequeño vial de PTFE que contenía 20 gramos de SbF₅ viscoso en un tubo agitador seco de Hastelloy® de 400 ml. Se presurizó el tubo con nitrógeno y se cerró a pruebas de fugas. Luego se enfrió el tubo agitador a menos de -40°C con hielo seco, se venteó lentamente, y luego se evacuó. Se condensaron 75 gramos (3,75 moles) de HF anhidro en el tubo agitador seguido de 165 gramos (1,26 moles) de HCFO-1233xf. Se colocó el tubo agitador en una bancada y se comenzó a agitar.
- 10 El tubo agitador se agitó a temperatura ambiente (~20-23°C) y la presión era de 145 a 172 kPa por encima de la atmosférica (21 a 25 psig). Después de 2 horas, se detuvo la agitación y se bombearon cuidadosamente 150 ml de agua al tubo agitador. Se dejó en reposo el tubo durante la noche y luego se enfrió de 0 a 5°C en un baño de hielo antes de la despresurización y de la transferencia del contenido a un recipiente de plástico. El contenedor se mantuvo en hielo.
- 15 Se vertió el contenido del recipiente en un embudo de separación de polipropileno que contenía algo de hielo. La capa orgánica inferior era de color ámbar claro. Se separó la capa orgánica en una botella de medios de vidrio vendido bajo la marca comercial Pyrex® por Corning (Lowell, MA) (en adelante "Pyrex®") que contenía ~50 ml de disolución tampón de fosfato 4 molar (pH 7) y hielo (~100 ml). Se separó de nuevo la capa orgánica, y se vertió en una botella seca de medios Pyrex® que contenía una pequeña cantidad de sulfato de magnesio anhidro. El rendimiento en bruto fue de 164,3 gramos (aproximadamente 120 ml, 86%).
- 20 El GC/MS (por sus siglas en inglés) del material en bruto mostró que era principalmente HCFC-244bb. Otros componentes incluían 0,13% de 245cb, 0,09% de 245eb, 0,16% de 1233xf, y otros subproductos sumaban un total de un 12,2%.

Ejemplo 14

Fluoración de HCFO-1233xf a HCFC-244bb

- 25 Se vertió el contenido de un pequeño vial de PTFE que contenía 20 gramos de SbF₅ viscoso en un tubo agitador seco de Hastelloy® de 400 ml. Se presurizó el tubo con nitrógeno y se cerró a pruebas de fugas. Luego se enfrió el tubo agitador a menos de -40°C con hielo seco, se venteó lentamente, y luego se evacuó. Se transfirieron 53 gramos (2,65 moles) de HF anhidro al tubo agitador seguido de 227 gramos (1,74 moles) de HCFO-1233xf que se condensó en el tubo agitador enfriado. Se colocó el tubo agitador en la bancada y se comenzó a agitar.
- 30 El tubo agitador se agitó a temperatura ambiente (~18-21°C) y la presión era de 145 a 172 kPa por encima de la atmosférica (16 a 20 psig)). Después de 2 horas, se detuvo la agitación y se bombearon cuidadosamente 100 ml de agua al tubo agitador. Se dejó en reposo el tubo durante la noche y se enfrió de 0 a 5°C en un baño de hielo antes de la despresurización y de la transferencia del contenido a un recipiente de plástico. El recipiente se mantuvo en hielo.
- 35 Se vertió el contenido del recipiente en un embudo de separación de polipropileno que contenía algo de hielo. La capa orgánica inferior era de color ámbar claro. Se separó la capa orgánica en una botella de medios Pyrex® que contenía aproximadamente 50 ml de tampón de fosfato 4 molar (pH 7) y hielo (~100 ml). Se separó de nuevo la capa orgánica y se vertió en una botella de medios Pyrex® seca que contenía una pequeña cantidad de sulfato de magnesio anhidro. El rendimiento en bruto fue de 238,8 gramos (aproximadamente 170 ml, 91%).
- 40 El GC/MS (por sus siglas en inglés) del material en bruto indicó que era principalmente HCFC-244bb. Otros componentes incluían 0,11% de HFC-245cb, 0,10% de HFC-245eb, 0,26% de HCFO-1233xf, y otros subproductos que sumaban un 9,7%.

Ejemplo 15

El Ejemplo 15 demuestra la conversión de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) a HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropano) en ausencia de un catalizador.

- 5 Se calentó un tubo Inconel® vacío (DI 12,5 mm (1/2 pulgada)) con una zona calentada de aproximadamente 30 cm (12 pulgadas) a una temperatura entre 500°C y 626°C, y se alimentó el HFC-244bb a 0,52 mL/hora a través de un vaporizador ajustado a 40°C usando una corriente de barrido de N₂ de 2,4 sccm (por sus siglas en inglés) (4,0 x 10⁻⁸ m³). El efluente del reactor se analizó usando un GCMS (por sus siglas en inglés) en línea, y los resultados se muestran en porcentaje molar.

Tabla 5

Temperatura, °C	Porcentaje Molar								
	23	1141	143a	245cb	1234yf	254eb	244bb	1233xf	Desconocido
500	0,2	0,1	0,0	0,4	14,2	1,0	82,6	1,2	0,0
550	1,9	0,9	0,1	0,0	57,0	1,7	35,4	1,2	1,6
574	2,7	1,1	0,1	0,0	77,0	1,9	13,0	1,4	2,8
603	6,8	2,4	0,2	0,0	85,0	1,4	1,3	0,7	2,2
626	6,9	2,0	0,2	0,0	82,5	0,7	0,2	1,4	5,9

10 Ejemplo 16

El Ejemplo 16 demuestra la conversión de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) a HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropano) en ausencia de un catalizador.

- 15 Se calentó un tubo Inconel® vacío (DI 12,5 mm (1/2 pulgada)) con una zona calentada de aproximadamente 30 cm (12 pulgadas) a 575°C, y se alimentó el HFC-244bb a 0,35 ml/hora a través de un vaporizador ajustado a 40°C usando una corriente de barrido de N₂ de 3,6 sccm (por sus siglas en inglés) (6,0 x 10⁻⁸ m³). El reactor se hizo operar durante un total de 19 horas de forma continua, y se tomaron muestras periódicamente y se analizaron para determinar el % de conversión del HFC-244bb, y la selectividad a HFO-1234yf. El efluente del reactor se analizó usando un GCMS (por sus siglas en inglés) en línea, y los datos en la Tabla 6 mostrada a continuación son un promedio de al menos dos inyecciones en línea a una condición dada; los porcentajes son porcentajes molares.

20 Tabla 6

Horas	23	1141	245cb	1234yf	254eb	244bb	1233xd	1223 (2 isómeros)	Desconocido
3	1,9	0,8	0,1	68,8	3,5	17,9	5,1	0,5	1,3
4	1,4	0,7	0,0	61,5	4,2	22,7	7,4	1,1	1,0
8	0,0	0,3	0,0	61,1	2,6	15,0	14,1	3,9	2,8
12	0,0	0,5	0,0	60,1	2,0	13,7	16,4	6,0	1,3
15	0,9	0,3	0,0	66,9	1,7	14,5	12,0	2,7	1,0
19	0,0	0,7	0,0	67,4	0,0	7,0	16,6	8,2	0,0

Ejemplo 17

El Ejemplo 17 demuestra la deshidrocloración de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) en presencia de un catalizador de carbón activado.

- 25 Se llenó un tubo Inconel® (DI 12,5 mm (1/2 pulgada)) con 4 cc (1,99 g) de carbono a base de cáscara de coco polinesio (PCB, por sus siglas en inglés) lavado con ácido de Calgon (malla 6-10). Se alimentó HFC-244bb a 1,04 ml/hora a través de un vaporizador ajustado a 40°C usando una corriente de barrido de N₂ de 2,4 sccm (por sus siglas en inglés) (4,0 x 10⁻⁸ m³) dando un tiempo de contacto total de aproximadamente 32 segundos mientras se controla la temperatura del reactor a 400°C.

- 30 Los datos en la Tabla 7 muestran la composición del efluente del reactor en porcentaje molar para este proceso ejecutado con un catalizador de carbón activado para preparar HFC-1234yf a través de la eliminación de HCl durante un período de 7 horas de operación.

Tabla 7

Horas	245cb	1234yf	245eb	1336	244bb	1233xf	Desconocido
1	0,0	52,2	0,2	0,0	22,4	10,3	14,9
2	0,0	44,5	0,2	0,1	24,6	13,4	17,3
3	0,0	38,0	0,2	0,2	31,9	14,8	15,0
4	0,0	25,9	0,2	0,1	41,8	15,7	16,3
5	0,0	15,5	0,3	0,1	49,4	17,9	16,7
6	0,5	7,1	0,3	0,1	53,8	18,0	20,2
7	0,6	2,9	0,3	0,1	54,2	17,3	24,5

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende HFO-1234yf, HFO-1243zf y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo que consiste en HFO-1234ze, HCFC-243db, HCFC-244db, HFC-245cb, HFC-245fa, HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-253fb, HCFC-234ab, HCFC-243fa, etileno, HFC-23, CFC-13, HFC-143a, HFC-152a, HFC-236fa, HCO-1130, HCO-1130a, HFO-1336, HCFC-133a, HFC-254fb, HCFC-1131, HFO-1141, HCFO-1242zf, HCFO-1223xd, HCFC-233ab, HCFC-226ba y HFC-227ca, en donde la cantidad total de HFO-1243zf y de dichos compuestos adicionales en la composición es menor que un 1 por ciento en peso.
2. El uso de las composiciones de la reivindicación 1 como refrigerantes.
3. El uso de las composiciones de la reivindicación 1 como un refrigerante en acondicionadores de aire, congeladores, refrigeradores, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, enfriadores centrífugos, refrigeradores de cámara, bombas de calor, refrigeradores móviles, unidades de acondicionamiento de aire móviles, y combinaciones de los mismos.
4. El uso de las composiciones de la reivindicación 1 como propulsores de aerosoles.
5. El uso de las composiciones de la reivindicación 1 como agentes espumantes.
6. Un método de uso de las composiciones de la reivindicación 1 que comprende la composición que transporta calor desde una fuente de calor a un sumidero de calor.
7. Un método de uso de la composición de la reivindicación 1 como un refrigerante en un ciclo que comprende la composición que experimenta un cambio de fase de un líquido a un gas y viceversa.

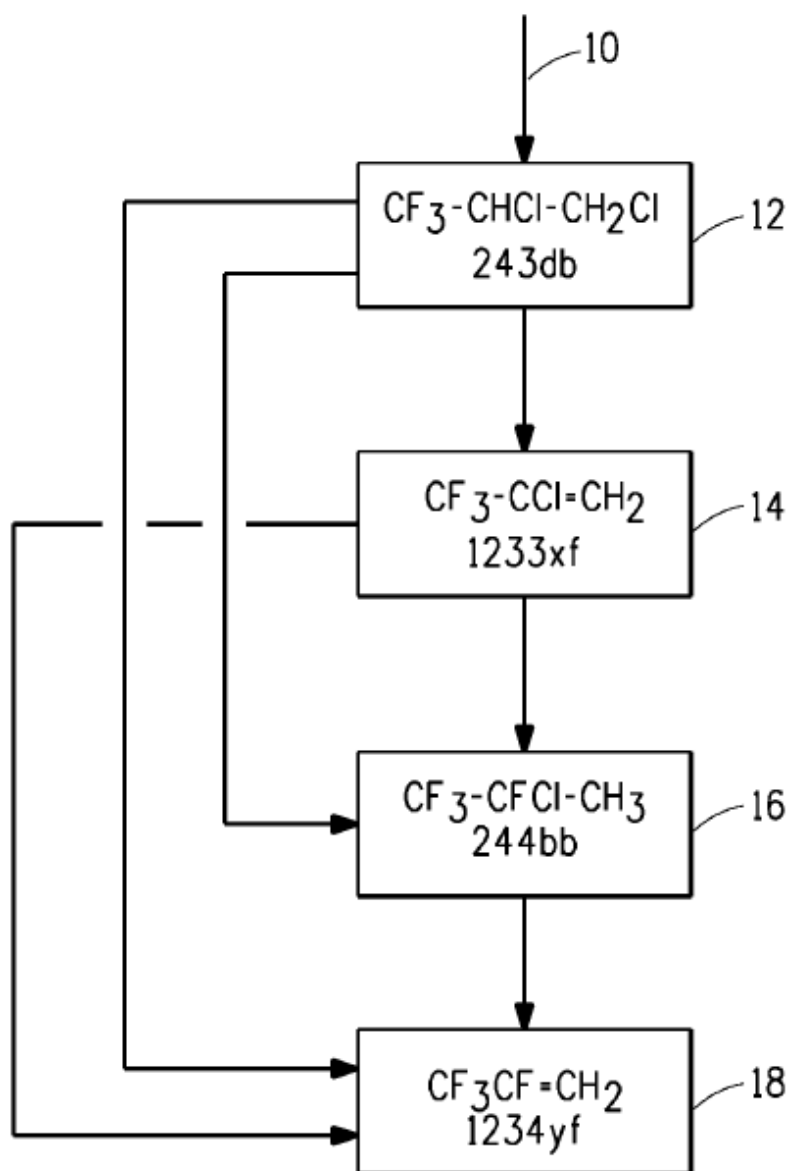


Figura 1