

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 105**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/087** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2007** E 12178208 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018** EP 2546224

54 Título: **Método para producir compuestos orgánicos fluorados**

30 Prioridad:

**03.01.2006 US 755485 P**

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

**07.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL, C.;  
TUNG, HSUEH, SUNG;  
VAN DER PUY, MICHAEL;  
MA, JING, JI;  
DUBEY RAJESH;  
LIGHT, BARBARA;  
BORTZ, CHERYL;  
PHILLIPS, STEVEN, D. y  
MUKHOPAHYAY, SUDIP**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 703 105 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para producir compuestos orgánicos fluorados

5 Antecedentes de la invención

(1) Campo de la invención:

La presente invención se refiere a métodos novedosos para preparar compuestos orgánicos fluorados.

10

(2) Descripción de la técnica relacionada:

15 Se ha desvelado que los hidrofluorocarburos (HFC), en particular, los hidrofluoroalquenos, tales como tetrafluoropropenos (que incluyen al 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y al 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze)), son unos eficaces agentes refrigerantes, extintores de incendios, medios de transferencia de calor, agentes propulsores, agentes de formación de espuma, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, fluidos para la retirada de material en forma de partículas, fluidos de vehículo, agentes abrasivos de pulido, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclos energéticos. A diferencia de los clorofluorocarburos (CFC) y los hidroclofluorocarburos (HCFC), ambos de estos dañan potencialmente a la capa de ozono terrestre, los HFC no contienen cloro y, por tanto, no plantean ninguna amenaza para la capa de ozono.

25 Se conocen varios métodos de preparación de hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.900.874 (de Ihara y col.) describe un método de preparación de olefinas que contienen flúor poniendo en contacto hidrógeno gaseoso con alcoholes fluorados. Aunque esto se manifiesta como un procedimiento con rendimiento relativamente alto, en cuanto a la preparación a escala comercial, la manipulación de hidrógeno gaseoso a alta temperatura plantea cuestiones difíciles relacionadas con la seguridad. También, el coste de preparar hidrógeno gaseoso, tal como el de construir una planta de hidrógeno *in situ*, puede ser en muchas situaciones prohibitivo.

30 La patente estadounidense n.º 2.931.840 (de Marquis) describe un método de preparación de olefinas que contienen flúor por pirólisis de un cloruro metálico y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento es un procedimiento de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del material orgánico de partida se convierte en este procedimiento en subproductos no deseados y/o no importantes.

35 El documento WO 98/42645 desvela la preparación de 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano a partir de fluorometano y clorotrifluoroetileno.

J. Am. Chem. Soc., Vol. 69, n.º 4, 1947, páginas 944-947 desvela la preparación de 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano mediante la fluoración de  $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ .

40 Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre. Véase Banks y col., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Tir. 2, páginas 171-174 (1997). También, la patente estadounidense n.º 5.162.594 (de Krespan) desvela un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefina.

45

Sumario

Los solicitantes han descubierto un método para la producción de un compuesto de Fórmula (IB)

50



que comprende fluorar un compuesto de Fórmula (IAA)

55



para producir un compuesto de Fórmula (IB).

60 Como se usa en el presente documento y en todas partes, a menos que se indique específicamente de otra manera, el término "conversión" incluye conversión directa (por ejemplo, en una reacción individual o esencialmente en un conjunto de condiciones de reacción, cuyo ejemplo se describe en lo sucesivo en el presente documento) y conversión indirecta (por ejemplo, a través de dos o más reacciones o usando más de un conjunto individual de condiciones de reacción).

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

## FLUORACIÓN DEL COMPUESTO DE FÓRMULA (IAA)

- 5 El compuesto de Fórmula (IAA) se somete a reacción/reacciones de fluoración para producir un compuesto de Fórmula (IB) (HCFC-244bb). Preferiblemente, esta reacción en fase gaseosa se alcaliza al menos parcialmente.

10 La fluoración del compuesto de Fórmula (IAA) se lleva a cabo preferiblemente en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la Fórmula (IAA) de al menos aproximadamente el 40 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 50 % e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente el 60 %. Además, en determinadas realizaciones, la conversión del compuesto de Fórmula (IAA) comprende hacer reaccionar tal compuesto en condiciones eficaces para producir HCFC-244bb, con una selectividad de al menos aproximadamente el 70 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 80 % e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente el 85 %, lográndose en determinadas realizaciones unas selectividades de aproximadamente el 90 % o mayores.

20 En general, resulta posible que esta etapa de reacción de fluoración se pueda llevar a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa o en una combinación de fases gaseosas y líquidas y se contempla que la reacción se puede llevar a cabo de manera discontinua, de manera continua o como una combinación de estas.

25 En cuanto a las realizaciones en las que la reacción comprende una reacción en fase líquida, la reacción puede ser catalítica o no catalítica. Preferiblemente, se usa un procedimiento catalítico. Se prefieren en determinadas realizaciones un catalizador del tipo de ácido de Lewis, tal como los catalizadores del tipo de haluros metálicos, incluyendo haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de talio, haluros de hierro y combinaciones de dos o más de estos. Los cloruros metálicos y fluoruros metálicos son particularmente preferidos. Los ejemplos de catalizadores particularmente preferidos de este tipo incluyen  $SbCl_5$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbF_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $FeCl_3$  y combinaciones de dos o más de estos.

30 En una fluoración en fase gaseosa preferida de un compuesto de Fórmula (IAA) la reacción es al menos parcialmente una reacción catalizada y se lleva a cabo preferiblemente sobre una base continua introduciendo una corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IAA) en uno o más recipientes de reacción, tales como un reactor tubular. En determinadas realizaciones preferidas, la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IAA) se calienta previamente hasta una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 400 °C y, en determinadas realizaciones, preferiblemente a aproximadamente 80 °C. En otras realizaciones, se prefiere que la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IAA) se caliente previamente hasta una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C, preferiblemente a aproximadamente 300 °C. Esta corriente, preferiblemente después del calentamiento previo, se introduce, a continuación, preferiblemente en un recipiente de reacción (preferiblemente un reactor de tubo), que se mantiene a la temperatura deseada, preferiblemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 250 °C, más preferiblemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, en la que se pone en contacto preferiblemente con un catalizador y un agente de fluoración, tal como HF.

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

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

50 Por tanto, se contempla que la etapa de reacción de fluoración se puede realizar usando una amplia diversidad de parámetros de procedimiento y de condiciones de procedimiento a la vista de las enseñanzas globales contenidas en el presente documento. Sin embargo, se prefiere en determinadas realizaciones que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de un catalizador e incluso más preferiblemente un catalizador basado en Sb, tal como un catalizador que se compone del 50 % en peso de  $SbCl_5/C$ . Otros catalizadores que se pueden usar incluyen: del 3 al 6 % en peso de  $FeCl_3/C$ ;  $SbF_5/C$ ; el 20 % en peso de  $SnCl_4/C$ ; el 23 % en peso de  $TiCl_4/C$ ; y carbono activado. Preferiblemente, el catalizador comprende  $SbCl_5/C$  previamente tratado con  $Cl_2$  y HF.

60 En general, se contempla también que se puede usar una amplia diversidad de presiones de reacción para la reacción de fluoración, dependiendo de nuevo de factores relevantes, tales como el catalizador específico que se use y el producto de reacción que sea el más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superior a la atmosférica, atmosférica o al vacío y, en determinadas realizaciones preferidas, es de 7 a 1379 KPa (de 1 a 200 psia), más preferiblemente en determinadas realizaciones de 7 a 827 KPa (de 1 a 120 psia).

En determinadas realizaciones, se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la/s otra/s alimentación/alimentaciones en el reactor.

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

#### DESHIDROHALOGENACIÓN DE FÓRMULA (IB)

10 Una etapa de reacción preferida de acuerdo con la presente invención se puede describir en aquellas reacciones en las que el compuesto de Fórmula (IB) (HCFC-244bb) se deshidrohalogena para producir un compuesto de Fórmula (II),



15 En determinadas realizaciones preferidas, la corriente que contiene el compuesto de Fórmula (IB) se calienta previamente hasta una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C, preferiblemente a aproximadamente 350 °C, y se introduce en un recipiente de reacción, que se mantiene aproximadamente a la temperatura deseada, preferiblemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 700 °C, más preferiblemente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 700 °C, más preferiblemente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C y más preferiblemente, en determinadas realizaciones, de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 450 °C.

20 Preferiblemente, el recipiente se compone de unos materiales que son resistentes a la corrosión, tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o forros de polímeros fluorados. Preferiblemente, el recipiente contiene un catalizador presente en el recipiente, por ejemplo, un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con medios adecuados para calentar la mezcla de reacción a aproximadamente a la temperatura de reacción deseada.

30 Por tanto, se contempla que la etapa de reacción de deshidrohalogenación se puede realizar usando una amplia diversidad de parámetros de procedimiento y condiciones de procedimiento a la vista de las enseñanzas globales contenidas en el presente documento. Sin embargo, en determinadas realizaciones, se prefiere que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de un catalizador e incluso más preferiblemente un catalizador basado en carbono y/o metal, preferiblemente carbono activado, un catalizador basado en níquel (tal como malla de Ni) y combinaciones de estos. Se pueden usar otros catalizadores y soportes de catalizadores, incluyendo paladio sobre carbono, catalizador basado en paladio (incluyendo paladio sobre óxidos de aluminio) y es de esperar que se puedan usar muchos otros catalizadores, dependiendo de los requisitos de realizaciones particulares a la vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento. Sin duda, se pueden usar en combinación dos o más de cualesquiera de estos catalizadores u otros catalizadores que no se hayan mencionado en el presente documento.

40 La reacción de deshidrogenación en fase gaseosa se puede realizar, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de un compuesto de Fórmula (IB) en un recipiente de reacción o reactor adecuado. Preferiblemente, el recipiente se compone de unos materiales que son resistentes a la corrosión, tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o unos forros de polímeros fluorados. Preferiblemente, el recipiente contiene un catalizador, por ejemplo, un lecho de catalizador fijo o fluido, empaquetado con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con unos medios adecuados para calentar la mezcla de reacción a aproximadamente la temperatura de reacción deseada.

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

55 En general, se contempla también que se puede usar una amplia diversidad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes, tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción que sea el más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superior a la atmosférica, atmosférica o al vacío y, en determinadas realizaciones preferidas, es de aproximadamente 7 a aproximadamente 1379 KPa (de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 psia) e incluso más preferiblemente en determinadas realizaciones de aproximadamente 7 a aproximadamente 827 KPa (de aproximadamente 1 a aproximadamente 120 psia).

60 En determinadas realizaciones, se puede usar un gas diluyente inerte, tal como nitrógeno, en combinación con la/s otra/s alimentación/alimentaciones en el reactor. Cuando se usa tal diluyente, se prefiere generalmente que el compuesto de Fórmula (IB) comprenda aproximadamente el 50 % o más del 99 % en peso basado en el peso combinado del diluyente y del compuesto de Fórmula (IB).

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

Preferiblemente, en tales realizaciones de deshidrofluoración, que se describen en esta sección, la conversión del compuesto de Fórmula (IB) es de al menos aproximadamente el 60 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 75 % e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente el 90 %. Preferiblemente, en tales realizaciones, la selectividad para el compuesto de Fórmula (II), HFO-1234yf, es de al menos aproximadamente el 50 %, más preferiblemente de al menos aproximadamente el 70 % y más preferiblemente de al menos aproximadamente el 80 %.

### Ejemplos

Unas características adicionales de la presente invención se proporcionan en los siguientes Ejemplos.

#### Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia)

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

Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel que tiene una longitud de 56 cm (22 pulgadas) y un diámetro de 1,27 cm (1/2 pulgada) se carga con aproximadamente 120 cc de un catalizador o de una mezcla de dos catalizadores. En el caso de una mezcla, el catalizador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se mantiene en la zona inferior del reactor a una temperatura constante de aproximadamente 270 °C-500 °C y el otro catalizador, tal como uno de  $\text{FeCl}_3/\text{C}$ , se mantiene en las zonas central y superior del reactor a una temperatura constante de aproximadamente 120 °C - 220 °C. El reactor está montado dentro de un aparato calentador con tres zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se lee mediante unos termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La zona inferior del reactor se conecta con un precalentador, que se mantiene a 300 °C por calentamiento eléctrico. El HF líquido se alimenta desde un cilindro dentro del precalentador a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de líquido y una válvula de control de investigación, con un caudal constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 gramos por hora (g/h). El cilindro de HF se mantiene a una presión constante de 412 KPa (45 psig) aplicando presión de  $\text{N}_2$  gaseoso anhidro dentro del espacio de cabezal del cilindro. Se alimentan de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 g/h de  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$  como un líquido a través de un tubo sumergible desde un cilindro con una presión de  $\text{N}_2$  de aproximadamente 412 KPa (45 psig). El material orgánico circula desde el tubo sumergible hasta el precalentador (mantenido a aproximadamente 250 °C) a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de líquido y una válvula de control de investigación con un caudal constante de 1-1.000 g/h. El material orgánico se alimenta también en forma de un gas, mientras que se calienta a aproximadamente 220 °C el cilindro que contiene el material orgánico. El gas que sale del cilindro se hace pasar a través de una válvula de aguja y de un controlador del caudal másico dentro del precalentador. La conducción de materiales orgánicos desde el cilindro hasta el precalentador se mantiene en aproximadamente 200 °C, envolviendo con unos elementos de rastreo por calor y calentadores eléctricos a temperatura constante. Todos los cilindros de alimentación se montan sobre unas básculas para controlar su peso por diferencia. Los catalizadores se secan a la temperatura de reacción durante un período de aproximadamente 8 horas y, después, se tratan previamente con aproximadamente 50 g/h de HF en una presión atmosférica durante un período de aproximadamente 6 horas y, después, en HF de una presión de 446 KPa (50 psig) durante otro período de aproximadamente 6 horas antes de entrar en contacto con una alimentación de material orgánico que contiene  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ . Las reacciones se realizan a una presión constante del reactor de aproximadamente 101 a 1136 KPa (de 0 a aproximadamente 150 psig) controlando la circulación de los gases de salida procedentes del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Los gases que salen del reactor se analizan mediante unas CG y CG/EM en línea conectadas a través de una disposición de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$  es de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 100 % y la selectividad para 1233xf es de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 95 %, respectivamente. El producto se recoge haciendo circular los gases de salida procedentes del reactor a través de una solución depuradora que comprende de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso de KOH en agua y, después, atrapando los gases de salida procedentes del depurador en un cilindro mantenido en hielo seco o en  $\text{N}_2$  líquido. El producto, 1233xf, se aísla después sustancialmente por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 1.

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

N.º	Catalizador	T, °C	Caudal HF, g/h	Caudal $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ , g/h	% de conv. de $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	% de select. para 1233xf
1	10 % v/v de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -90 % v/v de $\text{FeCl}_3/\text{C}$	350/150	50	12	79	81
2	20 % v/v de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -80 % v/v de $\text{FeCl}_3/\text{C}$	350/150	50	12	83	86
3	30 % v/v de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -70 % v/v de $\text{FeCl}_3/\text{C}$	350/150	50	12	89	96
4	30 % v/v de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -70 %	350/150	70	12	79	93

## ES 2 703 105 T3

N.º	Catalizador	T, °C	Caudal HF, g/h	Caudal CCl <sub>2</sub> =CClCH <sub>2</sub> Cl, g/h	% de conv. de CCl <sub>2</sub> =CClCH <sub>2</sub> Cl	% de select. para 1233xf
	v/v de FeCl <sub>3</sub> /C					
5	30 % v/v de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -70 % v/v de FeCl <sub>3</sub> /C	345/170	50	25	85	90
6	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	50	20	90	93
7	FeCl <sub>3</sub> /C	150	50	20	74	39
8	SbCl <sub>5</sub> /C	150	50	20	81	52

Condiciones de reacción: Catalizador usado (total) 120 cc; presión, 122 KPa (1,5 psig);

### Ejemplos 2A y 2B

Fluoración catalítica en fase líquida de CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (1233xf) con HF para dar CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub> (244bb)

5

#### Ejemplo 2A

Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de 1233xf y aproximadamente 75 gramos de SbCl<sub>5</sub> se cargaron en un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 3 horas con una presión de aproximadamente 4376 KPa (620 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 0 °C y, después, se añadieron con lentitud aproximadamente 300 ml de agua dentro del autoclave durante un período de aproximadamente 45 min. Después de la adición completa de agua con agitación, el reactor se enfrió a la temperatura ambiente y, después, los gases de cabezal se transfirieron a otro cilindro colector. El rendimiento de CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub> fue de aproximadamente el 90 % con un nivel de conversión de 1233xf de aproximadamente el 98 %. Los otros subproductos principales fueron CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (2 %) y un isómero no identificado de un compuesto de C<sub>4</sub> de la Fórmula general, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>4</sub> (8 %).

10

15

#### Ejemplo 2B

20

Aproximadamente 327 gramos de HF, aproximadamente 50 gramos de 1233xf y aproximadamente 75 gramos de SbCl<sub>5</sub> se cargaron en un autoclave con una capacidad de 1 l. La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante aproximadamente 3 horas con una presión de aproximadamente 4411 KPa (625 psig). Después de la reacción, el reactor se enfrió a aproximadamente 45 °C y, después, la mezcla gaseosa de cabezal se hizo pasar a través de una columna empaquetada con KF, NaF o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350 g) bien secada, mantenida a aproximadamente 80 °C, para separar el HF de la corriente gaseosa. Los gases que salían de la columna se recogían en un cilindro mantenido dentro de un baño de hielo seco (-70 °C). El rendimiento de CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub> fue del 87 % con un nivel de conversión de 1233xf del 93 %. Los otros subproductos principales fueron CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (1 %) y un isómero no identificado de un compuesto de C<sub>4</sub> de la Fórmula general, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>4</sub> (7 %). El producto, CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub>, se aisló por destilación con una pureza del 98 %.

25

30

#### Ejemplo 3

Fluoración catalítica en fase gaseosa de CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (1233xf) con HF para dar CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub> (244bb)

35

Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel de 56 cm (22 pulgadas) y un diámetro de 1,27 cm (1/2 pulgada) se cargó con aproximadamente 120 cc de un catalizador. El reactor se montó dentro de un calentador con tres zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante un termopar de 5 puntos hecho a medida en el interior de la zona central del reactor. La entrada del reactor se conectó a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente 300 °C por calentamiento eléctrico. El material orgánico (1233xf) se alimentó desde un cilindro mantenido a 70 °C a través de un regulador, una válvula de aguja y un medidor del caudal másico de gas. La conducción de los materiales orgánicos hasta el precalentador se rastreó por calor y se mantuvo a una temperatura constante de aproximadamente 73 °C mediante calentamiento eléctrico para impedir la condensación. Se usó N<sub>2</sub> como diluyente en algunos casos y se alimentó desde un cilindro a través de un regulador y un controlador del caudal másico dentro del precalentador. Todos los cilindros de alimentación se montaron sobre unas básculas para controlar su peso por diferencia. Las reacciones se realizaron a una presión constante en el reactor de aproximadamente 101 a 791 KPa (de 0 a aproximadamente 100 psig) controlando la circulación de los gases de salida procedentes del reactor mediante otra válvula de control de investigación. Las mezclas gaseosas que salían del reactor se analizaron mediante unas CG y CG/EM en línea conectadas a través de unas disposiciones de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de 1233xf fue de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 65 % y la selectividad para el isómero 244bb (CF<sub>3</sub>CFCICH<sub>3</sub>) fue de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 93 %, dependiendo de las condiciones de reacción, usando 120 cc de SbCl<sub>5</sub>/C al 50 % en peso como catalizador a aproximadamente 65 °C hasta aproximadamente -85 °C con un caudal de HF de aproximadamente 50 g/h y un caudal de material orgánico de aproximadamente 15 g/h. No se observó CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> en las condiciones de reacción. El catalizador se trata previamente en primer lugar con 50 g/h de HF a aproximadamente 65 °C durante aproximadamente 2 horas y, después, con aproximadamente 50 g/h de HF y

40

45

50

55

aproximadamente 200 sccm de  $\text{Cl}_2$  a aproximadamente  $65^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 4 horas. Después del tratamiento previo, se hacen circular aproximadamente 50 sccm de  $\text{N}_2$  durante un período de tiempo de aproximadamente 40 minutos a través del lecho de catalizador para arrastrar el cloro libre desde la superficie del reactor antes de que interactúe con la alimentación de material orgánico (1233xf). Un tratamiento previo se considera importante para muchas realizaciones de la invención. Los productos se recogieron haciendo circular los gases de salida procedentes del reactor a través de una solución depuradora de KOH acuosa al 20-60 % en peso y, después, atrapando los gases de salida procedentes del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o  $\text{N}_2$  líquido. Los productos se aislaron después por destilación. Se usaron como catalizador aproximadamente el 50 % en peso de  $\text{SbCl}_5/\text{C}$ , de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 6 % en peso de  $\text{FeCl}_3/\text{C}$ , el 20 % en peso de  $\text{SnCl}_4/\text{C}$  y aproximadamente el 23 % en peso de  $\text{TiCl}_4/\text{C}$ , usando 4 clases diferentes de carbono activado, tales como Shiro saga, Calgon, Norit y Aldrich, a desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . Entre todos los catalizadores usados para esta reacción, se encontró que se prefiere generalmente  $\text{SbCl}_5/\text{C}$  tratado previamente con  $\text{Cl}_2$  y HF en términos de actividad. Los resultados de usar  $\text{SbCl}_5$  como catalizador se muestran en la Tabla 2.

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

N.º	Cat	T, °C	Conv. de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (1233xf)	Select. para $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$
1	10 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	60	15	100
2	20 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	60	21	98
3	30 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	60	32	98
4	50 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	60	55	97
5	50 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	80	62	93
6	50 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	100	56	87
7	60 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{C}$	60	59	91
8	50 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{carbono activado NORIT RFC 3}$	60	34	92
9	50 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{carbono activado Shiro Saga}$	60	56	96
10	50 % en peso de $\text{SbCl}_5/\text{carbono activado Aldrich}$	60	57	94

Condiciones de reacción: caudal de 1233xf, 150 sccm; caudal de HF 50 g/h; presión, 119 a 138 KPa (2,5-5,3 psig); en 1-5 reacciones se usa carbono activado Calgon como soporte de catalizador; catalizador, 120 cc. Todos los catalizadores se tratan previamente con  $\text{Cl}_2$  y HF antes de entrar en contacto con 1233xf.

#### Ejemplo 4

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

Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel de 56 cm (22 pulgadas) y un diámetro de 1,27 cm (1/2 pulgada) se cargó con aproximadamente 120 cc de un catalizador. El reactor se montó dentro de un calentador con tres zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante unos termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La entrada del reactor se conectó a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente  $300^\circ\text{C}$  por calentamiento eléctrico. El material orgánico ( $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ ) se alimentó desde un cilindro mantenido a aproximadamente  $65^\circ\text{C}$  a través de un regulador, una válvula de aguja y un medidor del caudal másico de gas. La conducción de materiales orgánicos hasta el precalentador se rastreó por calor y se mantuvo a una temperatura constante de desde aproximadamente  $65^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  por calentamiento eléctrico para evitar la condensación. El cilindro de alimentación se montó sobre unas básculas para controlar su peso por diferencia. Las reacciones se llevaron a cabo a una presión constante del reactor de aproximadamente 101 a 791 KPa (de 0 a aproximadamente 100 psig) controlando la circulación de los gases de salida del reactor mediante otra válvula de control de investigación. La mezcla gaseosa que salía del reactor se analizó mediante unas CG y CG/EM en línea conectadas a través de una disposición de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de  $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$  fue de casi el 98 % y la selectividad para HFO-1234yf fue de aproximadamente el 69 % a aproximadamente el 86 %, dependiendo de las condiciones de reacción. Los productos se recogieron haciendo circular los gases de salida del reactor a través de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso de una solución depuradora de KOH acuosa y, después, atrapando los gases de salida procedentes del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o  $\text{N}_2$  líquido. Los productos se aislaron después por destilación. Los resultados se tabulan en la Tabla 3.

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

N.º	Cat	T, °C	Caudal, $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ (isómero 244bb) sccm	Conversión de 244bb	1234yf (% de select.)
1	A	400	150	100	46
2	B	400	150	96	63
3	C	400	100	100	64

N.º	Cat	T, °C	Caudal, CF <sub>3</sub> CFClCH <sub>3</sub> (isómero 244bb) sccm	Conversión de 244bb	1234yf (% de select.
4	D	400	100	99	93
5	D	400	150	92	89
6	E	400	100	96	56
7	F	400	100	87	51
8	G	400	100	100	37

Condiciones de reacción: presión, 119 a 138 KPa (2,5-5,3 psig); catalizador, 100 cc, A es NORIT RFC 3; B es carbono activado Shiro-Saga; C es carbono activado Aldrich; D es carbono activado Calgon; carbono activado; E es el 0,5 % en peso de Pd/C; F es el 0,5 % en peso de Pt/C; G es malla de Ni; temperatura del cilindro de material orgánico-65 °C; conducción de CF<sub>3</sub>CFClCH<sub>3</sub> (244bb) hasta el precalentador-60 °C; precalentador, 350 °C; P-136 KPa (5 psig).

#### Ejemplo 5 (Ejemplo de referencia)

Transformación catalizada selectivamente de CCl<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> en CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (HFO-1233xf) en fase gaseosa

5 Un reactor en fase gaseosa con tubo de Monel de 56 cm (22 pulgadas) y un diámetro de 1,27 cm (1/2 pulgada) se cargó con aproximadamente 120 cc de un catalizador o una mezcla de dos catalizadores. En el caso de una mezcla, el catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mantiene en la zona inferior del reactor a una temperatura sustancialmente constante de aproximadamente 270 °C a aproximadamente 500 °C y el otro catalizador, tal como uno de FeCl<sub>3</sub>/C, se mantiene en las zonas central y superior del reactor a una temperatura sustancialmente constante de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C. El reactor se montó dentro de un aparato calentador con tres zonas (superior, central e inferior). La temperatura del reactor se leyó mediante unos termopares de 5 puntos hechos a medida mantenidos en el centro dentro del reactor. La zona inferior del reactor se conectó a un precalentador, que se mantuvo a aproximadamente 300 °C por calentamiento eléctrico. El HF líquido se alimentó desde un cilindro dentro del precalentador a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de gas y una válvula de control de investigación a un caudal sustancialmente constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 g/h. El cilindro de HF se mantuvo a una presión sustancialmente constante de aproximadamente 412 KPa (45 psig) aplicando una presión de N<sub>2</sub> gaseoso anhidro dentro del espacio de cabezal del cilindro. Un caudal de alimentación de aproximadamente 10 g/h a aproximadamente 1.000 g/h de CCl<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> se alimentó como un líquido a través de un tubo sumergible desde un cilindro con una presión de N<sub>2</sub> de aproximadamente 412 KPa (45 psig). El material orgánico se hizo circular desde el tubo sumergible hasta el precalentador (mantenido a aproximadamente 250 °C) a través de una válvula de aguja, un medidor del caudal másico de gas y una válvula de control de investigación a un caudal sustancialmente constante de aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 g/h. El material orgánico se alimenta también como un gas, mientras que se calienta el cilindro que contiene el material orgánico a aproximadamente 220 °C. El efluente gaseoso procedente del cilindro se hace pasar a través de una válvula de aguja y de un controlador del caudal másico dentro del precalentador. La conducción de materiales orgánicos desde el cilindro hasta el precalentador se mantuvo a aproximadamente 200 °C envolviendo con elementos de rastreo por calor a temperatura constante y de calentamiento eléctrico. Todos los cilindros de alimentación se montaron sobre unas básculas para controlar su peso por diferencia. Los catalizadores se secaron a la temperatura de reacción a lo largo de un período de aproximadamente 8 horas y, después, se trataron previamente con aproximadamente 50 g/h de HF con una presión atmosférica a lo largo de un período de 6 horas y, después, con una presión de HF de aproximadamente 446 KPa (50 psig) a lo largo de un período de 6 horas antes de entrar en contacto con la alimentación de material orgánico, CCl<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub>. Las reacciones se realizaron a una presión sustancialmente constante del reactor que variaba de aproximadamente 101 a 1136 KPa (de 0 a aproximadamente 150 psig) controlando la circulación de gases de salida del reactor por medio de otra válvula de control de investigación. Los gases que salían del reactor se analizaron mediante unas CG y CG/EM en línea conectadas a través de unas disposiciones de válvulas de caja caliente para impedir la condensación. La conversión de CCl<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> estaba situada en el intervalo de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 100 % y la selectividad para CF<sub>3</sub>CCl=CH<sub>2</sub> (1233xf) era de aproximadamente el 79 %. El efluente contenía, además, HFO-1243zf en una proporción de aproximadamente el 7,7 %, el isómero 1232 en una proporción de aproximadamente el 1,3 % y el 1223 en una proporción de aproximadamente el 0,8 % y un subproducto no identificado. El producto se recogió haciendo circular los gases de salida del reactor a través de una solución depuradora de KOH acuosa al 20-60 % en peso y, después, atrapando los gases de salida del depurador dentro de un cilindro mantenido en hielo seco o N<sub>2</sub> líquido. El producto, 1233xf, se aisló después sustancialmente por destilación. Mediante el uso de únicamente un catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se consiguió una selectividad de aproximadamente el 68 % para 1233xf con un nivel de conversión de aproximadamente el 79 %.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un compuesto de Fórmula (IB)



que comprende fluorar un compuesto de Fórmula (IAA)



para producir un compuesto de Fórmula (IB),  
en el que la reacción se lleva a cabo en la fase líquida o gaseosa.

15 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho método se lleva a cabo en la fase líquida y dicha reacción se cataliza mediante un haluro metálico.

3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho catalizador es haluro de antimonio, haluro de estaño, haluro de talio, haluro de hierro o combinaciones de dos o más de estos.

20 4. El método de la reivindicación 3, en el que dicho catalizador es  $\text{SbCl}_5$ .

5. El método de la reivindicación 1, en el que dicho método se lleva a cabo en la fase gaseosa y dicha reacción se cataliza mediante un catalizador basado en Sb.

25 6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho método se lleva a cabo en la fase gaseosa y dicho catalizador es el 50 % en peso de  $\text{SbCl}_5/\text{C}$ , el 3-6 % en peso de  $\text{FeCl}_3/\text{C}$ ,  $\text{SbF}_5/\text{C}$ , el 20 % en peso de  $\text{SnCl}_4/\text{C}$ , el 23 % en peso de  $\text{TiCl}_4/\text{C}$  o carbono activado.

30 7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho método se lleva a cabo en la fase gaseosa y dicho catalizador es  $\text{SbCl}_5/\text{C}$ .

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho método se lleva a cabo a una presión absoluta de 7 KPa a 1379 KPa (de 1 a 200 psia).

35 9. Un método para la producción de un compuesto de Fórmula (II) que comprende producir un compuesto de Fórmula (IB) mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y deshidrohalogenar dicho compuesto de Fórmula (IB) para formar un compuesto de Fórmula (II).



10. El método de la reivindicación 9, en el que la deshidrohalogenación de dicho compuesto de Fórmula (IB) para formar un compuesto de Fórmula (II) comprende una reacción en fase gaseosa.

45 11. El método de la reivindicación 10, en el que la reacción en fase gaseosa es en presencia de un catalizador.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el catalizador es un catalizador basado en carbono y/o metal.