

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 424**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2011 PCT/US2011/033836**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11139646**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 11777886 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2563751**

54 Título: **Método para producir tetrafluoropropenos**

30 Prioridad:

28.03.2011 US 201113073023

29.04.2010 US 329327 P

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

10.07.2019

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P. O. Box 2245, M/S AB/2B
Morristown, New Jersey 07962-2245, US**

72 Inventor/es:

**BEKTESEVIC, SELMA;
TUNG, HSUEH S.;
WANG, HAIYOU;
MERKEL, DANIEL C. y
JOHNSON, ROBERT C.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 719 424 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 tetrafluoropropenos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un nuevo método para preparar compuestos orgánicos fluorados, más en particular, a un método para preparar olefinas fluoradas, e incluso más en particular, a un método para producir un tetrafluoropropeno.

Antecedentes de la invención

10 Se sabe ahora que las hidrofluoroolefinas (los HFO, en inglés), tales como los tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (HFO-1234yf)), son eficaces refrigerantes, extintores de llama, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes espumantes, agentes sopladores, dieléctricos gaseosos, portadores esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de material en forma de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos para pulido, agentes secantes de desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclo eléctrico. A diferencia de los clorofluorocarbonos (los CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (los HCFC, en inglés), que dañan potencialmente la capa de ozono terrestre, los HFO no contienen cloro y, así, no plantean ninguna amenaza para la capa de ozono.
15 Además, el HFO-1234yf es un compuesto que produce poco calentamiento global que tiene baja toxicidad y, por lo tanto, puede satisfacer los requerimientos cada vez más exigentes para los refrigerantes en sistemas móviles de aire acondicionado.

20 Dos precursores conocidos usados para preparar el HFO-1234yf incluyen 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb). Por supuesto, se conocen numerosas reacciones en fase gaseosa para la producción de HFO-1234yf por deshidrocloración de HCFC-244bb y deshidrofluoración de HFC-245cb, respectivamente. La Publicación de Patente Estadounidense n.º US2007/0197842, por ejemplo, explica la síntesis de HFO-1234yf mediante deshidrocloración de HCFC-244bb en fase gaseosa en presencia de un catalizador a base de carbono y/o de metal (por ejemplo, catalizadores a base de níquel o paladio). La Publicación de Patente Estadounidense n.º US2009/0043136 explica la preparación de HFO-1234yf mediante la
25 deshidrocloración de HCFC-244bb en fase gaseosa en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en: (i) uno o más haluros de metal, (ii) uno o más óxidos de metal halogenados, (iii) uno o más metales/aleaciones de metal de valencia cero o (iv) una combinación de dos o más de lo anterior. En la Publicación de Patente Estadounidense n.º US2007/0100175 se explica la producción de HFO-1234yf mediante deshidrofluoración de HFC-245cb en fase gaseosa en presencia de un catalizador seleccionado de lo siguiente:
30 fluoruro de aluminio, alúmina fluorada; metales sobre fluoruro de aluminio; metales sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y cinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico; carbono, carbono lavado con ácido, carbono activado, materiales carbonosos de matriz tridimensional y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los solicitantes, sin embargo, han reconocido que estas reacciones de deshidrohalogenación en
35 fase gaseosa operan a alta temperatura, típicamente por encima de 400 °C, para obtener un rendimiento significativo. Debido a que mayores temperaturas pueden incrementar los costes asociados a la producción, hay la necesidad de un procedimiento nuevo y conveniente a baja temperatura para preparar HFO-1234yf a partir de HCFC-244bb y/o HFC-245cb. En la Publicación de Patente Estadounidense n.º US2009/0099396 se describe un procedimiento para la síntesis de olefinas fluoradas.

40 Aunque no se relaciona específicamente con la producción de HFO-1234yf, la Patente Estadounidense n.º 6,548,719 describe un procedimiento a baja temperatura para producir fluoroolefinas por deshidrohalogenación de un halofluorocarbono con un hidróxido de metal alcalino en presencia de un catalizador de transferencia de fase. La reacción se efectúa en un rango de temperaturas de -5 °C a 40 °C, siendo una temperatura óptima la de aproximadamente 25 °C. Si bien se ilustran numerosos reactivos de partida para la producción de HFO-1234ze, HFO-1225zc y CF₃CB_r=CF₂, en la Patente Estadounidense n.º 6,548,719 no se proporciona expresamente, sin embargo, un método para fabricar HFO-1234yf, ni mucho menos un método de deshidrohalogenación usando HCFC-244bb y/o HFC-245cb como reactivos de partida. Además, la temperatura de reacción ilustrada (de -5 °C a 40 °C) es demasiado baja para conseguir una actividad significativa con deshidrohalogenación de 244bb/245cb debido a que el halógeno que tiene que eliminarse en 244bb/245cb está unido al carbono situado en el medio, que
50 es más difícil de eliminar. De acuerdo con esto, hay una constante necesidad de un nuevo procedimiento a baja temperatura para preparar el HFO-1234yf a partir de HCFC-244bb y/o HFC-245cb.

La presente invención y las realizaciones presentadas en la presente memoria atienden al menos a esta necesidad.

Sumario de la invención

55 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrohalogenación de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en presencia de un agente cáustico en un rango de temperatura mayor que 40 °C y menor que o incluyendo 80 °C. El agente cáustico puede incluir un hidróxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un

óxido de metal alcalinotérreo y combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. Dichos agentes cáusticos pueden incluir KOH, NaOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, CaO y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el agente cáustico es hidróxido de potasio (KOH), que puede proporcionarse como una disolución acuosa que tiene de aproximadamente un 5 % a aproximadamente 95 %, en peso, de KOH.

- 5 Las presiones de reacción del procedimiento de deshidrohalogenación pueden oscilar entre presión atmosférica y presión superatmosférica o subatmosférica.

El procedimiento de deshidrohalogenación también puede ocurrir en presencia de un catalizador de transferencia de fase, como se define en la presente memoria. Dichos catalizadores de transferencia de fase pueden incluir éteres corona, sales de onio, criptatos, polialquilenglicoles, derivados de los mismos y combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. En una realización, el catalizador de transferencia de fase es Aliquat 336.

En otra realización no limitante, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (a) poniendo en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración para producir una composición intermedia que consiste en un tetrafluorocloropropeno y un pentafluoropropeno; (b) opcionalmente, recuperando la composición intermedia y (c) poniendo en contacto dicha composición intermedia con un agente cáustico en un rango de temperatura mayor que 40 °C y menor o igual a 80 °C. En la presente invención, el tetrafluorocloropropeno es 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropeno y/o el pentafluoropropeno es 1,1,1,2,2-pentafluoropropeno. El agente cáustico de la última etapa puede incluir un hidróxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un óxido de metal alcalinotérreo y combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. Dichos agentes cáusticos pueden incluir KOH, NaOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, CaO y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el agente cáustico es hidróxido de potasio (KOH), que puede proporcionarse como una disolución acuosa que tiene de aproximadamente un 5 % a aproximadamente 95 %, en peso, de KOH.

Las presiones de reacción del procedimiento de deshidrohalogenación pueden oscilar entre presión atmosférica y presión superatmosférica o subatmosférica.

25 El procedimiento de deshidrohalogenación puede ocurrir en presencia de un catalizador de transferencia de fases, como se define en la presente memoria. Dichos catalizadores de transferencia de fase pueden incluir éteres corona, sales de onio, criptatos, polialquilenglicoles, derivados de los mismos y combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. En una realización, el catalizador de transferencia de fase es Aliquat 336.

30 Las etapas de la reacción de deshidrohalogenación de la presente invención son particularmente ventajosas debido al rango de temperatura descrito de por encima de 40 °C y por debajo o igual a 80 °C. En la presente memoria se demuestra que este rango de temperaturas incrementa sorprendentemente tanto el rendimiento de conversión como la velocidad de la reacción. Las realizaciones y las ventajas adicionales de la presente invención serán evidentes para un experto en la materia basándose en la descripción y en las explicaciones en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), usando un tetrafluorocloropropeno y un pentafluoropropeno como reactivos de partida o reactivos intermedios. La definición de tetrafluorocloropropeno se refiere a una cadena alquílica de tres carbonos que tiene cuatro átomos de flúor y un átomo de cloro. El tetrafluorocloropropeno es 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropeno (HCFC-244bb). La definición de pentafluoropropeno se refiere a una cadena alquílica de tres carbonos que tiene cinco átomos de flúor. El pentafluoropropeno es 1,1,1,2,2-pentafluoropropeno (HFC-245cb).

45 En ciertas realizaciones, la presente invención se refiere a un nuevo método para preparar HFO-1234yf que comprende las etapas de: (a) poner en contacto un material de partida de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración para producir un compuesto intermedio que comprenda un tetrafluorocloropropeno y un pentafluoropropeno, (b) opcionalmente, recuperar dicho compuesto intermedio, y (c) poner en contacto dicho compuesto intermedio con la disolución cáustica en condiciones eficaces para producir un producto de reacción que comprenda HFO-1234yf.

50 La etapa inicial de hidrofluoración de HCFO-1233xf, puede realizarse usando condiciones de reacción conocidas en la técnica, tales como la descrita en la Solicitud de Patente Estadounidense núm., de serie 12/338,466 (publicada como Publicación de Patente Estadounidense núm. US2009/0182179). Con este fin, en una realización se emplean catalizadores para mejorar la conversión en un solo paso de HCFO-1233xf en un tetrafluorocloropropeno HCFC-244bb por adición de HF por el doble enlace de HCFO-1233xf. También se puede generar algo de pentafluoropropeno HFC-245cb como subproducto útil. Los catalizadores para realizar esta etapa pueden incluir SbCl₃, SbCl₅, SbF₅, TiCl₄, SnCl₄, Cr₂O₃ y Cr₂O₃ fluorado, pero sin limitarse a estos. Como se discute a continuación, el procedimiento de hidrofluoración puede llevarse a cabo en fase vapor o en fase líquida.

55 En la hidrofluoración en fase vapor, se alimenta de manera continua HF (gas fluoruro de hidrógeno) por el lecho catalítico. Después de un corto espacio de tiempo, con solo la corriente de alimentación de HF, se alimenta de

manera continua HCFO-1233xf por el lecho catalítico con una relación de aproximadamente 1 : 1 a aproximadamente 1 : 30 y, en ciertas realizaciones, de aproximadamente 1 : 2 a aproximadamente 1 : 15 (relación en moles HCFO-1233xf/HF). La relación entre HF y HCFO-1233xf se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 400 °C (en realizaciones adicionales de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C) y a una presión de 35 kPa a 1380 kPa (de aproximadamente 5 psia a aproximadamente 200 psia (libras por pulgada absoluta al cuadrado) (en realizaciones adicionales de 210 kPa a 1210 kPa (de aproximadamente 30 psia a aproximadamente 175 psia). El catalizador puede estar soportado sobre un sustrato, tal como sobre carbono activado, o puede no estar soportado o estar por separado. Además de carbono activado, los soportes catalíticos útiles incluyen: alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, óxidos de metal alcalinotérreo, metales alcalinotérreos fluorados, óxido de cinc, fluoruro de cinc, óxido de estaño y fluoruro de estaño. Puede que tenga que ser activado el catalizador o no con fluoruro de hidrógeno anhidro HF (gas fluoruro de hidrógeno) antes de su uso dependiendo del estado del catalizador.

En la hidrofluoración en fase líquida, el catalizador se carga en forma líquida a un reactor y opcionalmente se activa con HF. El catalizador activado se calienta después a la temperatura de reacción deseada de 30 °C a 200 °C (en realizaciones adicionales de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C) y la presión se mantiene entre 100 kPa y 1380 kPa (entre aproximadamente 15 psia y aproximadamente 200 psia) (en realizaciones adicionales de entre aproximadamente 340 kPa y aproximadamente 1210 kPa (entre aproximadamente 50 psia y aproximadamente 175 psia)). Después de un corto espacio de tiempo con solo alimentación de HF, se alimenta de manera continua una corriente de alimentación de HCFO-1233xf por el catalizador con una relación de aproximadamente 1 : 1 a aproximadamente 1 : 30 y en realizaciones adicionales de aproximadamente 1 : 2 a aproximadamente 1 : 15 (relación en moles HCFO-1233xf/HF). Si es necesario, el catalizador puede mantenerse activado por la adición continua o discontinua de Cl₂ o un agente oxidante similar.

En ciertas realizaciones, la reacción de hidrofluoración se lleva a cabo para lograr una conversión de aproximadamente un 70 % o más, en realizaciones adicionales aproximadamente un 90 % o más y en incluso realizaciones adicionales aproximadamente un 93 % o más. La conversión se calcula por el número de moles de agente reaccionante (HCFO-1233xf) consumidos dividido por el número de moles de agente reaccionante (HCFO-1233xf) alimentados al reactor multiplicado por 100. La selectividad para el tetrafluorocloropropano (por ejemplo, HCFC-244bb) lograda es aproximadamente un 60 % o en realizaciones adicionales aproximadamente un 80 % o más. La selectividad se calcula por el número de moles de producto formados dividido por el número de moles de agente reaccionante consumidos.

La hidrofluoración puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción resistente a la corrosión. Los ejemplos de materiales resistentes a la corrosión son revestimientos de Hastelloy, Nickel, Incoloy, Inconel, Monel y de fluoropolímeros. El recipiente puede tener un lecho catalítico fijo o puede contener catalizador líquido. Si se desea, pueden emplearse gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante la operación.

Las etapas de hidrofluoración anteriores no son necesariamente limitantes para la presente invención, sin embargo, y también pueden incluirse metodologías derivadas o alternativas que sean conocidas de otro modo en la técnica.

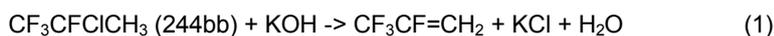
Una vez que se producen tetrafluorocloropropano y pentafluoropropano, pueden separarse opcionalmente de la corriente de productos antes de alimentarse al reactor de deshidrohalogenación. Dichos métodos de separación no son limitantes para la presente invención, sin embargo, y pueden proporcionarse usando cualquier medio conocido en la técnica, tal como extracción, destilación o similar. En una realización no limitante, la separación se consigue basándose en una o más propiedades de estos compuestos, por ejemplo, punto de fusión, punto de congelación, punto de ebullición o similar. Alternativamente, estos componentes pueden separarse basándose en composiciones conocidas azeótropas o de tipo azeótropo formadas con uno o más reactivos o subproductos en la reacción. En otras alternativas adicionales, el tetrafluorocloropropano y el pentafluoropropano pueden extraerse usando otros métodos conocidos para un experto en la materia.

La etapa final de la presente invención incluye la deshidrohalogenación del tetrafluorocloropropano y el pentafluoropropano para formar HFO-1234yf. El tetrafluorocloropropano y el pentafluoropropano se ponen en contacto con un agente cáustico de deshidrohalogenación para formar el HFO-1234yf. Como se usa en la presente memoria, un material o agente «cáustico» se refiere a un compuesto de hidróxido u óxido de metal ligero. Dichos materiales cáusticos pueden incluir hidróxidos y óxidos de metales alcalinos e hidróxidos y óxidos de metales alcalinotérreos, pero sin limitarse a estos. Los hidróxidos de metales alcalinos ilustrados incluyen hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH), y combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. Los hidróxidos y óxidos de metales alcalinotérreos incluyen hidróxidos de magnesio (Mg(OH)₂), hidróxidos de calcio (Ca(OH)₂), óxidos de calcio (CaO) y combinaciones de los mismos, pero sin limitarse a estos. En términos generales, sobre una base molar, las cantidades en exceso de materiales cáusticos respecto a la cantidad de compuestos orgánicos se usan para ayudar a incrementar la conversión.

En una realización no limitante, el material cáustico es hidróxido de potasio (KOH). Puede proporcionarse KOH como disolución acuosa que comprende de 5 % a 62 %, en realizaciones adicionales de aproximadamente 10 % a aproximadamente 55 %, y en más realizaciones adicionales de aproximadamente 30 % a aproximadamente 50 % en

peso del material cáustico. Llevando a cabo el procedimiento, la relación molar de KOH al tetrafluorocloropropano y/o pentafluoropropano es de aproximadamente 1 a aproximadamente 15; en realizaciones adicionales de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 y en más realizaciones adicionales de aproximadamente 1 a aproximadamente 5. De nuevo, dichas cantidades molares no son necesariamente limitantes para la invención y puede proporcionarse cualquier cantidad, incluyendo KOH en exceso, para facilitar la conversión.

Pueden describirse realizaciones usando KOH como material cáustico y HCFC-244bb y HFC-245cb como material de partida, a modo de ilustración, pero no necesariamente como limitación, por las siguientes ecuaciones de reacción:



Dicha deshidrohalogenación se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de HCFC-244bb y/o HFC-245cb de al menos aproximadamente un 40 %, en realizaciones adicionales al menos aproximadamente un 55 %, y en más realizaciones adicionales al menos aproximadamente un 70 %. En ciertas realizaciones, la conversión es al menos aproximadamente un 90 %, y en realizaciones adicionales aproximadamente un 100 %. En ciertas realizaciones adicionales, el HCFC-244bb y/o el HFC-245cb se convierte en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad para HFO-1234yf de al menos aproximadamente un 85 %, en realizaciones adicionales al menos aproximadamente un 90 %, y en más realizaciones adicionales al menos aproximadamente un 95 % y en más realizaciones adicionales aproximadamente un 100 %. Esta reacción puede realizarse como una reacción en fase líquida, aunque en ciertas realizaciones puede comprender una fase gaseosa, una fase líquida o una combinación de reacciones en fase gaseosa, líquida o sólida. Se contempla que la reacción pueda llevarse a cabo discontinua, continua o una combinación de estas.

Las condiciones de presión para la reacción de deshidrohalogenación se consideran no limitantes para la invención. Con este fin, la presión de la reacción puede variar, dependiendo de los parámetros particulares o los parámetros de tratamiento deseados de cada aplicación y puede oscilar de presión atmosférica a presión superatmosférica o presión subatmosférica.

En una realización, es deseable un rango de temperatura por encima de 40 °C y por debajo o incluyendo 80 °C para controlar el rendimiento y la velocidad de conversión por deshidrohalogenación. En realizaciones adicionales, las etapas de deshidrohalogenación ocurren a aproximadamente 55 °C. Este rango de temperatura se encuentra sorprendentemente ventajoso para la reacción de conversión. Como se observó previamente, las temperaturas de reacción menores (por ejemplo, aquellas por debajo de 40 °C) son demasiado bajas para conseguir una conversión significativa debido a que el halógeno que se tiene que eliminar en 244bb/245cb está unido al carbono situado en medio. A dichas temperaturas menores, es más difícil eliminar el halógeno interno que los que están unidos al carbono terminal. Se ha encontrado sorprendentemente que una temperatura de reacción mayor que 40 °C y menor o igual a 80 °C incrementa la conversión y la velocidad de la reacción conduciendo, así, a rendimientos más eficaces y a tiempos de reacción más cortos. De acuerdo con esto, este rango de temperatura es ventajoso más allá de las condiciones de reacción conocidas.

Basándose en lo anterior, previamente a proceder con la reacción de deshidrohalogenación, la disolución cáustica y/o los agentes reaccionantes pueden llevarse al rango de temperatura deseado. Este rango puede incluir de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, en realizaciones adicionales de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 90 °C, y en más realizaciones adicionales de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C. Como se discutió anteriormente, el último rango de temperatura es el más deseable ya que facilita el sorprendente incremento en el rendimiento de producto y en la velocidad de reacción.

La reacción de deshidrohalogenación también puede llevarse a cabo en presencia o en ausencia de agente de transferencia de fase. Un catalizador de transferencia de fase es una sustancia que facilita la transferencia de compuestos iónicos (por ejemplo, agentes reaccionantes o componentes) en una forma de fase orgánica (por ejemplo, una fase acuosa). Por ejemplo, puede presentarse una fase acuosa o inorgánica como consecuencia del material cáustico y una fase orgánica presente como resultado del fluorocarbono. Un catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos dos componentes incompatibles. Los catalizadores de transferencia de fase pueden ser iónicos o neutros y pueden incluir éteres corona, sales de onio, criptatos y polialquilenglicoles o derivados de los mismos, pero sin limitarse a estos.

Los éteres corona (por ejemplo, moléculas cíclicas en las que los grupos éter están conectados por enlaces dimetileno) pueden incluir 18-corona-6, 15-corona-5, 12-corona-4, pero sin limitarse a estos. También son útiles derivados de los éteres corona anteriores, por ejemplo, dibenzo-18-corona-6, dicitclohexano-18-corona-6 y dibenzo-24-corona-8, así como 12-corona-4. Otros poliéteres particularmente útiles para compuestos de metales alcalinos, y especialmente para litio, se describen en la Patente Estadounidense n.º 4,560,759. Otros compuestos análogos a los éteres corona, y útiles para el mismo fin, son los compuestos que difieren por el reemplazo de uno o más de los átomos de oxígeno por otras clases de átomos donadores, en particular N o S, tal como hexametil-[14]-4,11-dienoN₄.

Las sales de onio incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario que pueden usarse como catalizador de transferencia de fase en el procedimiento de la presente invención. Ejemplos de tales compuestos incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de bencil trietilamonio, cloruro de metil triocetilamonio (disponible comercialmente con las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenil metilfosfonio, cloruro de trifenil metilfosfonio, sales de 4-dialquilaminopiridinio tales como cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfino]iminio y cloruro de tetrakis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio. Un ejemplo no limitante de agente de transferencia de fase es Aliquat 336.

Los compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase incluyen glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol y monoalquil éteres tales como monometil, monoetil, monopropil y monobutil éteres de dichos glicoles, dialquil éteres tales como tetraetilenglicol dimetil éter y pentaetilenglicol dimetil éter, fenil éteres, bencil éteres y polialquilenglicoles tales como polietilenglicol (peso molecular promedio aproximadamente 300) dimetil éter, polietilenglicol (peso molecular promedio aproximadamente 300) dibutil éter y polietilenglicol (peso molecular promedio aproximadamente 400) dimetil éter, pero sin limitarse a estos.

Los criptatos son otra clase de compuestos útiles en el presente como catalizadores de transferencia de fase. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman por unión de estructuras cabeza de puente con cadenas que contienen átomos donadores apropiadamente espaciados. Por ejemplo, las moléculas bicíclicas que resultan de la unión de cabezas de puente de nitrógeno con cadenas de grupos (-OCH₂CH₂-) como en 2.2.2-criptato (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diasabicyclo-(8.8.8)hexacosano; disponibles con los nombres comerciales Crypt y 222 y Kryptofix 222). Los átomos donadores de los puentes pueden ser todos O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos donadores mixtos en los que las cadenas de puente contienen combinaciones de dichos átomos donadores.

Los catalizadores de transferencia de fase también pueden incluir los descritos en la Patente Estadounidense n.º 6,548,719, y pueden proporcionarse en una cantidad eficaz para efectuar la reacción deseada. Dicha cantidad puede incluir una concentración entre un 0,001 % y aproximadamente 10 % en moles, pero sin limitarse a estas.

La deshidrohalogenación puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción resistente a la corrosión y/o en un reactor tipo tanque con agitación. Los ejemplos de dichos materiales incluyen revestimientos de Hastelloy, Inconel, Monel y fluoropolímeros, pero sin limitarse a estos.

Los siguientes son ejemplos de la invención y no deben interpretarse como limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

La fluoración en fase líquida del HCFO-1233xf se condujo en presencia de SbCl₅. Aproximadamente 6100 gramos de SbCl₅ estaban contenidos en un reactor de fase líquida revestido con Teflon™ (Teflon es una marca registrada de E. I. duPont de Nemours & Co) equipado con una columna empaquetada de 5 cm (2 pulgadas) de D. I. (diámetro interno) y un condensador. El reactor tenía 6,99 cm (2,75 pulgadas) de D. I. x 66 cm (36 pulgadas) L (longitud). Se añadió primero un gran exceso de Cl₂ al reactor para asegurar que el catalizador estuviera en un estado pentavalente. Se calentó el reactor a una temperatura entre aproximadamente 85 °C y 87 °C. Empezó primero la alimentación de HF. Cuando se hubieron añadido 0,59 kg (1,3 libras) de HF empezó la alimentación de HCFO-1233xf. La pureza de la materia prima de HCFO-1233xf fue aproximadamente un 98 % de área por GC (cromatografía de gases). El experimento se ejecutó de manera continua durante 71 horas. Para esta ejecución, se alimentó cloro de manera discontinua aproximadamente cada 4 horas durante toda la ejecución para mantener activo el catalizador. Se variaron las alimentaciones de HF y HCFO-1233xf durante la ejecución. Las alimentaciones fueron de promedio 0,225 kg/h (0,495 lb/h) de HF y 0,185 kg/h (0,408 lb/h) de HCFO-1233xf (el cloro fue un 5,4 % en peso orgánico) para una relación 7,9/1 de HF/HCFO-1233xf y 135 segundos de tiempo de residencia al comienzo de la ejecución. A la mitad de la ejecución, las alimentaciones fueron de promedio 0,382 kg/h (0,843 lb/h) de HF (libras/hora) y 0,30 kg/h (0,66 lb/h) de HCFO-1233xf (el cloro fue un 3,3 % en peso orgánico) para una relación 8,33/1 de HF/HCFO-1233xf y 80 segundos de tiempo de residencia. Para el final de la ejecución, la velocidad se incrementó. Las alimentaciones para este periodo fueron de promedio 0,644 kg/h (1,42 lb/h) de HF y 0,562 kg/h (1,24 lb/h) de HCFO-1233xf (el cloro fue un 3,3 % en peso orgánico) para una relación 7,5/1 de HF/HCFO-1233xf y 47 segundos de tiempo de residencia. El nivel de HCFO-1233xf no reaccionado pareció incrementarse tarde en la ejecución, que podía haber sido el resultado de menor nivel de Cl₂ o tiempo de residencia más corto. El rango de temperatura del reactor para el experimento fue de 78 °C a 91 °C y el rango de presión fue de 690 kPa a 894 kPa (de 85 psig a 115 psig (libras por pulgada cuadrada manométricas)). El material bruto orgánico recogido de la ejecución se analizó en un cromatógrafo de gases y tuvo el siguiente análisis por GC. Las concentraciones de HCFC-244bb, HFC-245cb y HCFO-1233xf en fase orgánica fueron 82,9; 11,8 y 1,1 % de área GC, respectivamente.

Ejemplo 2

La deshidrocloración de HCFC-244bb se llevó a cabo en un reactor Parr de un litro equipado con termopar y agitador magnético. Se añadieron al reactor 15 g de Aliquat 336™. Después se cerró el reactor y se analizó la presión. Después se añadieron al reactor 294 g de mezcla orgánica y 270 g de KOH al 45 %. El análisis de la mezcla orgánica usando cromatografía de gases (GC) reveló 8,1 % área GC de 1234yf, 89,5 % área GC de 244bb y 1,8 % área GC de 1233xf. Se puso en marcha después el agitador y se calentó el reactor a 55 °C. Cuando se alcanzaron 55 °C (después de aproximadamente dos horas), la presión en el reactor se incrementó desde una presión inicial de 170 kPa a 480 kPa (de 10 psig a 55 psig). Se mantuvo el reactor a 55 °C durante cuatro horas y se incrementó además la presión a 640 kPa (78 psig). Un análisis de GC del contenido orgánico del reactor después de que se completara la reacción reveló un 64,2 % área GC de 1234yf, 33,2 % área GC de 244bb, 2,2 % área GC de 1233xf y 0,4 % área GC de componentes desconocidos.

Ejemplo 3

Se prepara un reactor de metal encamisado de 45 l (10 galón) equipado con agitador, columna de rectificación y condensador (para hacer hervir a reflujo material orgánico no reaccionado devuelto al reactor) para ejecutar una reacción de deshidrofluoración. La reacción que se está estudiando es la deshidrofluoración de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Para un primer experimento, se cargó el reactor con 16,0 kg (35,2 lb) de disolución de KOH al 38 % en peso y 0,2 kg (0,4 lb) de catalizador de transferencia de fase (Aliquat 366). Después se agitó la mezcla a 44 rad/s (420 RPM) y se calentó a una temperatura entre 55 °C y 60 °C. Después se añadieron aproximadamente 12,3 kg (27,1 lb) de 245cb bruto (pureza del 94 % área GC). La presión del reactor se elevó a aproximadamente 1480 kPa (200 psig) y se retiró algo de producto de la parte superior del condensador a medida que se formaba según la temperatura objetivo en la parte de arriba de la columna que indica la presencia de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Se secó el material del destilado de cabeza usando un desecante y se recogió en una trampa de nieve carbónica. Se completó un análisis de GC del contenido orgánico del reactor después de que se completara la reacción, que reveló una conversión del 80 % (base molar) de 245cb y una selectividad del 95 % para 1234yf.

Ejemplo 4

Se preparó un reactor de metal encamisado de 45 l (10 galón) equipado con agitador, columna de rectificación y condensador (para hacer hervir a reflujo material orgánico no reaccionado devuelto al reactor) para ejecutar una reacción de deshidrohalogenación. La reacción que se estaba estudiando era la deshidrohalogenación de una mezcla de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HCFC-244bb) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Para un primer experimento, se cargó el reactor con 16 kg (35 lb) de disolución de KOH al 38 % en peso y 0,2 kg (0,4 lb) de catalizador de transferencia de fase (Aliquat 366). Después se agitó la mezcla a 44 rad/s (420 RPM) y se calentó a una temperatura entre 55 °C y 60 °C. Después se añadieron aproximadamente 11 kg (25 lb) de la mezcla de 244bb/245cb (aproximadamente un 72 % área GC de 244bb y 26 % área GC de 245cb). La presión del reactor se elevó a aproximadamente 1480 kPa (200 psig) y se retiró algo de producto de la parte superior del condensador a medida que se formaba según la temperatura objetivo en la parte de arriba de la columna, que indicaba la presencia de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Se secó el material del destilado de cabeza usando un desecante y se recogió en una trampa de nieve carbónica. Un análisis de GC del contenido orgánico del reactor después de que se completara la reacción reveló una conversión del 75 % (base molar) de 244bb, una conversión del 80 % (base molar) de 245cb y una selectividad total del 95 % para 1234yf.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un tetrafluoropropeno, que comprende: deshidrohalogenar un tetrafluorocloropropano y un pentafluoropropano en presencia de un agente cáustico dentro de un rango de temperaturas mayor que 40 °C y menor que o igual a 80 °C, en donde el tetrafluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, el tetrafluorocloropropano es 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y el pentafluoropropano es 1,1,1,2,2-pentafluoropropano.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el agente cáustico se selecciona del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino, un óxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo, un óxido de metal alcalinotérreo y combinaciones de los mismos.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el agente cáustico se selecciona del grupo que consiste en KOH, NaOH, LiOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, CaO y combinaciones de los mismos.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el agente cáustico es KOH.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en donde se proporciona KOH como una disolución acuosa que comprende de 5 % a 62 %, en peso, de KOH.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la deshidrohalogenación ocurre en presencia de un catalizador de transferencia de fase.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde previamente a la etapa de deshidrohalogenación:
- se pone en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración para producir una composición intermedia que comprende tetrafluorocloropropano y pentafluoropropano y
 - opcionalmente, se recupera la composición intermedia.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde se pone en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en fase de vapor.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la etapa de puesta en contacto se conduce a una temperatura entre 30 °C y 400 °C y una presión entre 35 kPa y 1380 kPa (entre 5 psia y 200 psia).
10. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde se pone en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en una fase líquida.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde la etapa de puesta en contacto se conduce a una temperatura entre 30 °C y 200 °C y una presión entre 100 kPa y 1380 kPa (entre 15 psia y 200 psia).
12. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde el catalizador de fluoración se selecciona de SbCl₃, SbCl₅, SbF₅, TiCl₄, SnCl₄, Cr₂O₃ y Cr₂O₃ fluorado.
13. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde el catalizador de transferencia de fase se selecciona de éteres corona, sales de onio, criptatos, polialquilenglicoles, derivados de los mismos y combinaciones de los mismos.