

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 478**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 17/25</b>	(2006.01)
<b>C07C 21/18</b>	(2006.01)
<b>C07B 35/06</b>	(2006.01)
<b>B01J 27/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 27/12</b>	(2006.01)
<b>B01J 27/138</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2008 PCT/US2008/069160**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2009 WO09009421**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2008 E 08772398 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2164824**

54 Título: **Preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mediante deshidrocloración de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano**

30 Prioridad:

**06.07.2007 US 958468 P**  
**02.07.2008 US 167159**

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%)**  
**115 Tabor Road**  
**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU y**  
**TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 719 478 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

Preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mediante deshidrocloración de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional estadounidense n.º 60/958.468, presentada el 6 de julio de 2007.

10 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

15 La presente invención se refiere a la deshidrohalogenación de un compuesto que contiene halógeno. La presente invención se refiere además a la deshidrocloración de un hidroc fluorocarbono para dar una olefina fluorada.

2. Descripción de la técnica relacionada

20 Los compuestos que contienen cloro, tales como clorofluorocarbonos (CFC), se han empleado como refrigerantes, agentes espumantes, agentes de limpieza, disolventes, medios de transferencia de calor, esterilizantes, propelentes de aerosol, dieléctricos, agentes de extinción de fuego y fluidos de trabajo de ciclos de alimentación. Sin embargo, los CFC han demostrado ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Los sustitutos convencionales para los CFC incluyen los hidrof luorocarbonos (HFC); sin embargo, se ha encontrado que estos compuestos contribuyen al calentamiento global. Por estos motivos, hay un esfuerzo mundial para desarrollar nuevos compuestos que sean benignos medioambientalmente.

30 Las olefina parcial o completamente fluoradas, incluyendo las hidrof luoroolefinas (denominadas colectivamente a continuación en el presente documento olefinas fluoradas), son sustituidos potenciales para los HFC y los CFC. Pueden usarse en algunas de las aplicaciones mencionadas anteriormente y también pueden usarse como monómeros de materia prima para sintetizar fluoropolímeros y otros compuestos macromoleculares.

35 Se conocen diversos métodos para producir ciertas olefinas fluoradas, incluyendo los que implican la deshidrocloración de hidroc fluorocarbonos. Por ejemplo, el documento US 2007/0197842 A1, que se publicó durante el periodo de prioridad de la presente patente da a conocer un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) por medio de la deshidrocloración de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (244bb) con la ayuda de un catalizador. El reactivo 244bb puede prepararse a través de fluoración catalítica en fase líquida o en fase gaseosa de 1,1,1-trifluoro-2-cloropropano (1233xf) con HF y el 1233xf, a su vez, puede prepararse por medio de la fluoración en fase gaseosa de  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$  (1,1,2,3-tetracloropropano) con HF. La solicitud '592 también enseña el uso de un catalizador a base de carbono y/o de metal para la conversión de 244bb en 1234yf.

40 Dependiendo de las condiciones de reacción, la conversión de 244bb puede ser de hasta el 98%, pero tiene una selectividad para el 1234yf de solo del 69% al 86%. Por tanto, sigue existiendo una necesidad de desarrollar un catalizador viable comercialmente que no sea solo activo, sino que también sea más selectivo para el 1234yf.

45 Sin embargo, la conversión de un hidroc fluorocarbono en una olefina fluorada mediante métodos convencionales es problemática porque a menudo se forman subproductos y experimentan una reacción de deshidrofluoración competitiva. Por tanto, sería ventajoso desarrollar un sistema de catalizador que pueda suprimir las reacciones de deshidrofluoración no deseables, de modo que pueda aumentar el rendimiento y la productividad de una sola pasada de la olefina fluorada deseada.

50 El documento WO 2005/108334 A1 da a conocer un proceso en el que se obtiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mediante la deshidrohalogenación de un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}$ , en la que X es un halógeno distinto del flúor.

55 Sumario de la invención y la divulgación adicional

60 La presente divulgación proporciona un proceso para preparar una olefina fluorada por medio de la deshidrocloración de un hidroc fluorocarbono que tiene al menos un átomo de hidrógeno y al menos un átomo de cloro en átomos de carbono adyacentes. La deshidrocloración se lleva a cabo 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 metálicas de valencia cero, y (iv) una combinación de dos o más de los anteriores. Productos de olefina fluorada preferidos son los siguientes: 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans/cis-1234ze), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (Z/E-1255ye), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (1225zc) y 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216).

65 La parte de la presente divulgación que define la invención para la que se busca protección se refiere a un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno tal como se define en la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención y la divulgación adicional

5 En la presente divulgación, un hidroc fluorocarbono que tiene al menos un hidrógeno y al menos un cloro en carbonos adyacentes se somete a deshidrocloración en presencia de un catalizador para formar un producto que tiene una olefina fluorada en el mismo. La tabla 1 expone ejemplos de olefinas fluoradas e hidroc fluorocarbonos precursores a partir de los que pueden obtenerse (es decir, el hidroc fluorocarbono en la columna izquierda y la olefina fluorada correspondiente en la columna derecha).

10 Tabla 1

Hidroc fluorocarbono	Olefina(s) fluorada(s)
clorotetra fluoropropano	tetra fluoropropeno
cloropenta fluoropropano	penta fluoropropeno
clorohexa fluoropropano	hexa fluoropropeno
1,1,1,2-tetra fluor-2-cloropropano CF <sub>3</sub> CFCICH <sub>3</sub> (244bb)	2,3,3,3-tetra fluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub> (1234yf)
1,1,1,2-tetra fluor-3-cloropropano CF <sub>3</sub> CHFCH <sub>2</sub> Cl (244eb)	2,3,3,3-tetra fluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub> (1234yf)
1,1,1,3-tetra fluor-3-cloropropano CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHFCl (244fa)	1,3,3,3-tetra fluoropropeno CF <sub>3</sub> CH=CHF (trans/cis-1234ze)
1,1,1,3-tetra fluor-2-cloropropano CF <sub>3</sub> CHCICH <sub>2</sub> F (244db)	1,3,3,3-tetra fluoropropeno CF <sub>3</sub> CH=CHF (trans/cis-1234ze)
1,1,1,2,3-penta fluor-2-cloropropano CF <sub>3</sub> CFCICH <sub>2</sub> F (235bb)	1,2,3,3,3-penta fluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CHF (Z/E-1225ye)
1,1,1,2,3-penta fluor-3-cloropropano CF <sub>3</sub> CHFCHFCl (235ea)	1,2,3,3,3-penta fluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CHF (Z/E-1225ye)
1,1,1,3,3-penta fluor-3-cloropropano CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Cl (235fa)	1,1,3,3,3-penta fluoropropeno CF <sub>3</sub> CH=CF <sub>2</sub> (1225zc)
1,1,1,3,3-penta fluor-2-cloropropano CF <sub>3</sub> CHCICHF <sub>2</sub> (235da)	1,1,3,3,3-penta fluoropropeno CF <sub>3</sub> CH-CF <sub>2</sub> (1225zc)
1,1,1,2,3,3-hexa fluor-2-cloropropano CF <sub>3</sub> CFCICHF <sub>2</sub> (226ba)	1,1,2,3,3,3-hexa fluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub> (1216)
1,1,1,2,3,3-hexa fluor-3-cloropropano CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>2</sub> Cl (226ea)	1,1,2,3,3,3-hexa fluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub> (1216)

15 En el proceso de la presente divulgación, se emplean catalizadores seleccionados para potenciar la selectividad y/o conversión de hidroc fluorocarbonos en olefinas fluoradas. Los catalizadores son más selectivos para la reacción de deshidrocloración, que produce olefina fluorada, que para la reacción secundaria de deshidrofluoración competitiva, que produce el subproducto no deseable olefina que contiene cloro.

Hay tres clases preferidas de catalizadores útiles en la presente divulgación:

- 20 (i) haluros metálicos,  
 (ii) óxidos de metal halogenados, y  
 (iii) metales/aleaciones metálicas de valencia cero.

25 La primera clase de catalizadores son haluros metálicos, preferiblemente haluros metálicos mono-, bi- y trivalentes y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente haluros metálicos mono- y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero no se limitan a, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>. Los halógenos componentes incluyen, pero no se limitan a, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>. Los ejemplos de haluros metálicos mono- o bivalentes útiles incluyen, pero no se limitan a, LiF, NaF, KF, CsF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LiCl, NaCl, KCl y CsCl. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Un catalizador preferido es una combinación de CsCl/MgF<sub>2</sub>. Una catalizador particularmente preferido es una combinación de CsCl/MgF<sub>2</sub>, en la que CsCl está presente en una cantidad de aproximadamente el 5,0 a aproximadamente el 50% en peso basada en el peso total del catalizador.

La segunda clase de catalizadores son óxidos de metal halogenados, preferiblemente óxidos de metal mono-, bi- y trivalentes halogenados y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente óxidos de metal mono- y bivalentes halogenados y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente lo que emplean HF,  $\text{F}_2$ , HCl,  $\text{Cl}_2$ , HBr,  $\text{Br}_2$ , HI e  $\text{I}_2$  como fuente de halogenación. Los ejemplos de óxidos de metal mono- y bivalentes halogenados útiles incluyen, pero no se limitan a, MgO fluorado o clorado, CaO fluorado o clorado,  $\text{Li}_2\text{O}$  fluorado o clorado,  $\text{Na}_2\text{O}$  fluorado o clorado,  $\text{K}_2\text{O}$  fluorado o clorado y  $\text{Cs}_2\text{O}$  fluorado o clorado. El catalizador puede estar soportado o no soportado.

La tercera clase de catalizadores son metales, aleaciones metálicas y sus mezclas neutros (es decir, de valencia cero). Los metales útiles incluyen, pero no se limitan a, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn, y combinaciones de los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero no se limitan a, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.

Además de la olefina fluorada, es decir, el hidrofluorocarbono o fluorocarbono, la mezcla de producto también puede tener cloruro de hidrógeno e hidroc fluorocarbono sin convertir.

Una selectividad potenciada o mejorada para el producto objetivo es una característica importante de la presente divulgación.

La reacción de deshidrocloración se lleva a cabo preferiblemente a una selectividad de al menos aproximadamente el 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente el 70% y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 80%. La conversión es preferiblemente de aproximadamente el 25% o más y lo más preferiblemente de aproximadamente el 40% o más.

La deshidrocloración puede llevarse a cabo a un intervalo de temperatura de aproximadamente 200°C a aproximadamente 800°C, preferiblemente desde aproximadamente 300°C hasta aproximadamente 600°C y más preferiblemente desde aproximadamente 400°C hasta aproximadamente 500°C en presencia de un catalizador. Se contempla que puedan usarse una variedad de presiones de reacción tal como presión superatmosférica, atmosférica y subatmosférica. Se prefiere presión atmosférica.

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

También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador tras un uso prolongado mientras está en su sitio en el reactor. La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido en la técnica. Un método es hacer pasar oxígeno u oxígeno diluido con nitrógeno por el catalizador a temperaturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 600°C (preferiblemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C) durante de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días seguido por o bien un tratamiento de halogenación a temperaturas de aproximadamente 25°C a aproximadamente 400°C (preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C) para catalizadores de óxido de metal halogenado y unos de haluro de metal o bien un tratamiento de reducción a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C (preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C) para catalizadores metálicos.

La deshidrocloración se lleva a cabo preferiblemente en un recipiente de reacción resistente a la corrosión. Ejemplos de materiales resistentes a la corrosión son Hastelloy, Inconel, Monel y revestimientos de fluoropolímero. El recipiente puede tener un lecho de catalizador fijo o uno fluidizado. Si se desea, pueden emplearse gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante su funcionamiento.

## Ejemplos

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

### Ejemplo 1: Deshidrohalogenación 244bb sobre catalizadores de fluoruro de metal y óxido de metal fluorado

Se usaron una serie de fluoruros de metal mono-, bi- y trivalentes y óxidos de metal bi- y trivalentes fluorados como catalizadores de deshidrohalogenación. Las series en las que se usaron  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeF}_3$  fluorados no se encuentran dentro del alcance de la presente invención. Se usaron aproximadamente 20 cc de gránulos de catalizador en una serie típica. Se hizo pasar una mezcla que contenía el 97,2% en peso de 244bb y el 2,0% en peso de 1233xf a través del lecho de catalizador a una tasa de 6 g/h a una temperatura que oscilaba entre 200°C y 600°C. Se midieron las temperaturas en la parte inferior del lecho de catalizador y en la parte superior del lecho de catalizador.

5 Como se muestra en la tabla 2, NaF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> y MgO fluorado pudieron proporcionar una selectividad para 1234yf mayor del 80%, mientras que FeF<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado presentaron una selectividad para 1233xf mayor del 80%. La selectividad se basa en el porcentaje en moles. Estos resultados indican que los haluros metálicos mono- y bivalentes así como los óxidos de metal mono- y bivalentes halogenados son más favorables que sus homólogos trivalentes como catalizadores para la deshidrocloración de 244bb. Entre NaF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> y MgO fluorado, MgF<sub>2</sub> mostró el mejor rendimiento; proporcionó una conversión de 244bb por encima del 50% y una selectividad para el 1234yf por encima del 85% tras 8 h (horas) en la corriente.

Tabla 2  
(Deshidrohalogenación de 244bb sobre diversos fluoruros de metal mono-, bi- y trivalentes y óxidos de metal bi- y trivalentes fluorados\*)

Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°C)	t (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad para desconocidos (%)
NaF	450-554	1	24,8	92,2		7,8
	450-553	2	22,3	90,3		9,7
	450-553	3	19,6	89,6		10,4
	450-553	4	15,6	89,1		10,9
	450-553	5	12,6	87,4		12,6
MgO fluorado	450-517	1	25,3	94,6		5,4
	450-517	2	26,5	96,0		4,0
	450-518	3	25,8	96,8		3,2
	450-518	4	25,4	97,1		2,9
	450-516	5	26,6	97,3		2,7
	450-516	6	26,3	97,5		2,5
MgF <sub>2</sub>	475-506	1	48,2	76,9	17,7	5,4
	475-509	2	52,9	79,8	14,6	5,6
	475-509	3	53,3	80,7	12,9	6,4
	475-507	4	52,4	81,4	11,9	6,7
	475-509	5	54,2	83,0	10,9	6,1
	475-510	6	54,1	83,6	10,2	6,2
	475-508	7	54,7	84,7	9,6	5,7
	475-509	8	53,7	85,4	9,2	5,4
	475-510	9	54,9	86,0	8,6	5,5
	475-509	10	53,5	86,7	8,2	5,1
CaF <sub>2</sub>	450-511	1	7,0	76,8		23,2
	450-510	2	7,3	80,2		19,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fluorado	250-317	1	95,3	6,2	92,6	1,2
	250-316	2	55,0	8,0	89,2	2,8
FeF <sub>3</sub>	350-385	1	90,4	10,9	88,7	0,4
	350-385	2	84,7	11,0	88,5	0,5

\* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico /h, 97,2% de 244bb / 2,0% de 1233xf, 1 atm

**Ejemplo 2:** Deshidrohalogenación de 244bb sobre catalizadores de  $MgF_2$  dopados con cloruro de metal alcalino

- Se investigaron una serie de cloruros de metal alcalino como aditivo para el  $MgF_2$  con el propósito de mejorar la selectividad para 1234yf. Con fines comparativos, también se notificaron los resultados obtenidos sobre catalizador de  $MgF_2$ . Se usaron aproximadamente 20 cc de gránulos de catalizador en una serie típica. Se hizo pasar una mezcla que contenía el 97,2% en peso de 244bb y el 2,0% en peso de 1233xf a través del lecho de catalizador a una tasa de 6 g/h (gramos/hora) a una temperatura que oscilaba entre 470°C y 520°C. Se midieron las temperaturas en la parte inferior del lecho de catalizador y en la parte superior del lecho de catalizador.
- 10 Como se muestra en la tabla 3, el  $MgF_2$  proporcionó una conversión de 244bb del 53-55%, una selectividad para 1234yf del 80-87% y una selectividad para 1233xf del 8-15%; el LiCl al 10%/ $MgF_2$  proporcionó una conversión de 244bb por debajo del 45%, una selectividad para 1234yf de aproximadamente el 90% y una selectividad para 1233xf de aproximadamente el 5%; el KCl al 10%/ $MgF_2$  proporcionó una conversión de 244bb por debajo del 50%, una selectividad para 1234yf de aproximadamente el 96% y una selectividad para 1233xf de aproximadamente el 1%; y el CsCl al 10%/ $MgF_2$  proporcionó una conversión de 244bb del 50-52%, una selectividad para 1234yf de aproximadamente el 97% y esencialmente ninguna formación de 1233xf. CsCl mostró los mejores resultados, mientras que el catalizador de CsCl al 10%/ $MgF_2$  proporcionó una actividad comparable a  $MgF_2$  y la mayor selectividad para 1234yf al tiempo que no generaba nada de 1233xf.

Tabla 3  
(Reactividad de catalizadores de MgF<sub>2</sub> y de MgF<sub>2</sub> dopado con cloruro de metal alcalino durante la deshidrohalogenación de 244bb \*)

Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°)	t (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad, desconocidos (%)
MgF <sub>2</sub>	475-506	1	48,2	76,9	17,7	5,4
	475-509	2	52,9	79,8	14,6	5,6
	475-509	3	53,3	80,7	12,9	6,4
	475-507	4	52,4	81,4	11,9	6,7
	475-509	5	54,2	83,0	10,9	6,1
	475-510	6	54,1	83,6	10,2	6,2
	475-508	7	54,7	84,7	9,6	5,7
	475-509	8	53,7	85,4	9,2	5,4
	475-510	9	54,9	86,0	8,6	5,5
	475-509	10	53,5	86,7	8,2	5,1
LiCl a 10% en peso/MgF <sub>2</sub>	475-490	1	29,4	89,1	5,3	5,6
	475-506	2	38,8	89,6	5,3	5,0
	475-505	3	40,4	89,9	5,2	4,9
	475-507	4	42,9	90,5	4,8	4,7
KCl al 10% en peso/MgF <sub>2</sub>	475-514	1	38,3	95,1	0,9	4,0
	475-515	3	47,2	95,6	0,8	3,6
	475-515	5	47,5	95,8	0,7	3,5
	475-509	6	43,7	95,8	0,6	3,5
	475-514	7	47,1	95,8	0,7	3,5
	475-511	1	49,6	96,9		3,1
	475-510	2	51,2	97,0		3,0
CsCl al 10% en peso/MgF <sub>2</sub>	475-511	3	51,8	96,9		3,1
	475-508	4	50,4	96,9		3,1
	475-510	5	51,4	97,0		3,0

\* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico/h, 97,2% de 244bb / 2,0% de 1233xf, 1 atm



**Ejemplo 3:** Deshidrohalogenación de 244bb sobre catalizadores de CsCl/MgF<sub>2</sub>

5 Se investigaron una serie de catalizadores de CsCl/MgF<sub>2</sub> con diferentes cargas de CsCl con el propósito de optimizar a carga de CsCl. Se usaron 20 cc de gránulos de catalizador en una serie típica. Se hizo pasar una mezcla que contenía el 97,2% en peso de 244bb y el 2,0% en peso de 1233xf a través del lecho de catalizador a una tasa de 6 g/h a una temperatura que oscilaba entre 470°C y 520°C. Se midieron las temperaturas en la parte superior y la parte inferior del lecho de catalizador. Como se muestra en la tabla 4, la selectividad para 1233xf disminuyó con una carga de CsCl creciente desde el 0,0 hasta el 5,0% en peso y no se formó nada de 1233xf sobre catalizadores con cargas de CsCl ≥ 7,5% en peso basadas en el peso total del catalizador.

10

Tabla 4  
(Efecto de la carga de CsCl sobre el rendimiento de catalizadores de CsCl/MgF<sub>2</sub> durante la deshidrohalogenación de 244bb\*)

Carga de CsCl (% en peso)	Temp. parte inferior-parte superior (°)	t (h)	Conversión de 244b (%)	Selectividad para 1233yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad para desconocidos (%)
0,0	475-506	1	48,2	76,9	17,7	5,4
	475-509	2	52,9	79,8	14,6	5,6
	475-509	3	53,3	80,7	12,9	6,4
	475-507	4	52,4	81,4	11,9	6,7
	475-509	5	54,2	83,0	10,9	6,1
	475-510	6	54,1	83,6	10,2	6,2
	475-508	7	54,7	84,7	9,6	5,7
	475-509	8	53,7	85,4	9,2	5,4
	475-510	9	54,9	86,0	8,6	5,5
	475-509	10	53,5	86,7	8,2	5,1
2,5	500-514	1	48,4	88,7	5,2	6,1
	500-514	2	48,1	88,5	5,2	6,3
	500-514	3	49,5	89,1	5,0	5,9
	500-507	4	46,9	89,3	4,8	5,9
	500-509	5	48,5	89,9	4,6	5,5
	500-513	6	48,5	89,6	4,7	5,7
	500-514	7	49,6	89,9	4,6	5,5
5,0	490-510	1	49,0	94,8	0,5	4,7
	490-511	2	51,0	94,5	0,4	5,1
	490-510	3	49,2	95,3	0,5	4,2
	490-505	4	48,7	95,0	0,4	4,6
	490-507	6	49,8	95,4	0,4	4,2
	490-503	8	49,2	95,7	0,4	3,9
	475-510	2	41,9	94,6		5,4
	475-507	3	41,6	95,8		4,2
7,5	475-508	4	46,1	96,5		3,5
	475-506	7	43,5	96,5		3,5
	475-506	8	42,2	96,4		3,6

Carga de CsCl (% en peso)	Temp. parte inferior-parte superior (°)	t (h)	Conversión de 244b (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad para desconocidos (%)
	475-507	9	44,0	96,6		3,4
10,0	475-511	1	49,6	96,9		3,1
	475-510	2	51,2	97,0		3,0
	475-511	3	51,8	96,9		3,1
	475-508	4	50,4	96,9		3,1
	475-510	5	51,4	97,0		3,0

\* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico/h, 97,2% de 244bb / 2,0% de 1233xf, 1 atm

**Ejemplo 4:** Deshidrohalogenación de 244bb sobre catalizadores de  $MgF_2$  dopado con metal no precioso

- Se investigaron una serie de metales no preciosos como aditivos para  $MgF_2$  con el propósito de mejorar la selectividad para 1234yf. Con fines comparativos, también se notificaron los resultados obtenidos sobre catalizador de  $MgF_2$ . Se usaron aproximadamente 20 cc de gránulos de catalizador en una serie típica. Se hizo pasar una mezcla que contenía el 97,2% en peso de 244bb y el 2,0% en peso de 1233xf a través del lecho de catalizador a una tasa de 6 g/h a una temperatura que oscilaba entre 440 y 540°C. Se midieron las temperaturas en la parte superior y la parte inferior del lecho de catalizador.
- 5
- 10 Como se muestra en la tabla 5, la adición de cobalto y especialmente níquel dio como resultado la disminución en la selectividad para 1233xf, mientras que la adición de hierro dio como resultado un aumento en la selectividad para 1233xf. El catalizador de Ni al 12% en peso/ $MgF_2$  proporcionó una selectividad para 1234yf de aproximadamente el 95% con una selectividad para 1233xf de aproximadamente el 2%.

Tabla 5  
(Reactividad de catalizadores de  $MgF_2$  y de  $MgF_2$  dopado con metal durante la deshidrohalogenación de 244bb\*)

Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°)	t (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad, desconocidos (%)
MgF <sub>2</sub>	450-529	1	53,5	69,0	26,0	5,0
	450-529	2	58,9	74,7	20,8	4,5
	450-528	3	60,4	77,9	17,4	4,7
	450-530	4	64,5	81,0	14,3	4,7
	450-529	5	61,4	82,4	12,9	4,8
	450-528	6	62,3	84,3	10,8	4,8
	450-529	7	63,7	85,3	9,7	5,0
	450-527	8	66,8	86,6	8,6	4,7
	450-526	9	64,3	87,0	8,2	4,8
	450-530	10	63,5	87,8	7,6	4,5
	450-528	11	63,8	88,2	7,2	4,6
	450-530	12	64,7	88,3	6,8	4,8
	450-528	13	64,1	88,6	6,6	4,8
	450-528	14	63,2	89,3	6,2	4,5
Fe al 12% en peso/MgF <sub>2</sub>	450-525	1	71,2	53,4	41,7	4,9
	450-523	2	72,8	53,0	41,9	5,1
Co al 12% en peso/MgF <sub>2</sub>	445-527	2	48,5	88,8	7,9	4,3
	445-528	3	58,0	90,1	6,7	3,2
	445-528	4	62,8	90,9	5,9	3,2
	445-527	5	66,6	91,5	5,2	3,3
	445-526	7	54,7	93,0	2,0	5,0
Ni al 12% en peso/MgF <sub>2</sub>	445-527	8	53,2	93,4	2,1	4,5
	445-526	10	56,2	94,8	2,0	3,2
	445-526	11	58,6	94,5	2,0	3,4

\* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico/h, 97,2% de 244bb / 2,0% de 1233xf, 1 atm

**Ejemplo 5 (ejemplo de referencia):** Deshidrohalogenación de 244bb sobre catalizadores de metal y de aleación metálica

- 5 Se usaron una serie de metales soportados y no soportados así como aleaciones metálicas como catalizadores de deshidrohalogenación. Se usaron 20 cc de gránulos de catalizador o un rollo de malla metálica de 10 cm (4 pulgadas) de longitud en una serie típica. Se hizo pasar una mezcla que contenía el 97,2% en peso de 244bb y el 2,0% en peso de 1233xf a través de un lecho de catalizador a una tasa de 6 g/h a una temperatura que oscilaba entre 420°C y 480°C. Se midieron las temperaturas en la parte superior y la parte inferior del lecho de catalizador.
- 10 Como se muestra en la tabla 6, todos los catalizadores de metal y de aleación metálica eran activos y extremadamente selectivos para la deshidrocloración de 244bb (selectividad para 1234yf > 95%), mientras que no generaban nada de 1233xf. En comparación con los catalizadores de haluro de metal y/o de óxido de metal halogenado, los catalizadores metálicos no requerían una temperatura de funcionamiento tan alta.

Tabla 6  
(Reactividad de metal y aleaciones metálicas durante la deshidrohalogenación de 244bb\*)

Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°C)	t (h)	Conversión de 244b (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad, desconocidos (%)
Pd al 5% en peso/BaSO <sub>4</sub>	450-478	1	43,6	95,3		4,7
	450-476	2	30,5	94,6		5,4
	450-478	3	30,1	92,9		7,1
	450-475	4	29,6	95,1		4,9
	450-481	5	31,1	94,8		5,2
Malla de Ni	425-473	1	45,8	96,9		3,1
	425-473	2	45,5	97,3		2,7
	425-473	3	44,8	97,8		2,2
	425-473	4	43,7	97,9		2,1
	425-473	5	42,1	97,9		2,1
	425-473	6	40,5	98,0		2,0
	425-472	7	39,5	98,0		2,0
	425-473	8	38,6	98,0		2,0
	425-473	9	38,6	98,9		1,1
	425-474	10	39,2	98,1		1,9
Chips de Inconel 600	425-464	1	26,5	95,8		4,2
	425-467	2	32,6	97,9		2,1
	425-470	3	36,9	98,1		1,9
	425-470	4	40,1	98,1		1,9
	425-470	5	40,4	98,3		1,7
	425-470	6	41,8	98,4		1,6
	425-468	7	42,5	98,5		1,5
	425-468	8	41,4	98,6		1,4
	425-466	9	39,7	98,6		1,4
	425-466	10	37,1	98,7		1,3
20 cc de chips de Inconel 625	425-466	1	25,7	97,3		2,7
	425-467	2	28,8	97,6		2,4
	425-467	4	33,4	97,9		2,1

Catalizador	Temp. parte inferior-parte superior (°C)	t (h)	Conversión de 244b (%)	Selectividad para 1234yf (%)	Selectividad para 1233xf (%)	Selectividad, desconocidos (%)
	425-459	6	33,8	98,0		2,0
	425-465	8	36,2	98,1		1,9
	425-463	10	36,8	98,1		1,9
	425-465	12	38,0	98,2		1,8
	425-465	14	37,7	98,2		1,8
	425-462	16	39,1	99,1		0,9

\* Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 6 g de orgánico/h, 97,2% de 244bb / 2,0% de 1233xf, 1 atm



Debe entenderse que la descripción anterior es solo ilustrativa de la presente invención. Los expertos en la técnica pueden concebir diversas alternativas y modificaciones sin apartarse de la invención. Por consiguiente, la presente invención pretende abarcar todas de tales alternativas, modificaciones y variaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un procesos para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
- 5 someter a deshidrocloración 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano a una temperatura de desde 400 hasta 600°C, en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en:
- (i) uno o más haluros de metal seleccionados del grupo que consiste en LiF, NaF, KF, CsF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LiCl, NaCl, KCl, CsCl o una combinación de dos o más de estos;
- 10 (ii) uno o más óxidos de metal halogenados seleccionados del grupo que consiste en MgO fluorado o clorado, CaO fluorado o clorado, Li<sub>2</sub>O fluorado o clorado, Na<sub>2</sub>O fluorado o clorado, K<sub>2</sub>O fluorado o clorado, Cs<sub>2</sub>O fluorado o clorado y una combinación de dos o más de estos; y
- 15 (iii) una combinación de estos.
- 2.- El proceso según la reivindicación 1, en el que la deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura de desde 400 hasta 500°C.
- 20 3.- El proceso según la reivindicación 1, en el que la deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura de desde 500 hasta 600°C.
- 4.- El proceso según la reivindicación 1, en el que el catalizador es una combinación de CsCl/MgF<sub>2</sub>.
- 25 5.- El proceso según la reivindicación 4, en el que el CsCl está presente en una cantidad del 5,0 al 50% en peso basada en el peso total del catalizador.