

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 409**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/US2015/048239**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16036909**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15838643 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2021 EP 3189025**

54 Título: **Proceso de producción de clorotrifluoroetileno**

30 Prioridad:

05.09.2014 US 201462046340 P
02.09.2015 US 201514843076

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2021

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
Patent Services M/S AB/2B, Intellectual Property-
Patent Services, 115 Tabor Road M/S 4D3
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU y
TUNG, HSUEH SUNG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 856 409 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

Proceso de producción de clorotrifluoroetileno

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente invención se refiere y reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de los Estados Unidos 62/046,340, presentada el 4 de septiembre de 2014.

Campo de la invención

La presente invención se refiere, al menos en parte, a un proceso para preparar clorotrifluoroetileno (CFO-1113) a partir de 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a).

Antecedentes de la invención

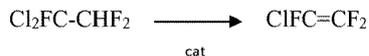
10 El 1-cloro-1,2,2-trifluoroetileno (también denominado clorotrifluoroetileno (CTFE) o CFO-1113) se usa comúnmente como refrigerante en aplicaciones criogénicas. El CFO-1113 tiene un doble enlace carbono-carbono y, por tanto, se puede polimerizar para formar policlorotrifluoroetileno o copolimerizar para producir el plástico ECTFE. El clorotrifluoroetileno (CFO-1113) se fabrica en la actualidad de forma comercial mediante descloración de 1,1,2-triclorotrifluoroetano (CFC-113) mediante reacción con zinc en presencia de metanol como disolvente. Un
15 inconveniente importante de este proceso es la formación de 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a) como subproducto principal, que reduce en gran medida el rendimiento del CFO-1113 y también es costoso de eliminar.

Los solicitantes han comprendido que sería deseable desarrollar un método que pueda convertir el HCFC-123a en un producto más útil, incluido específicamente el CFO-1112. Una ruta que se ha contemplado por los solicitantes para producir CFO-1113 a partir de HCFC-123a es a través de su deshidrocloración en presencia de una solución cáustica
20 en una reacción en fase líquida o, más preferiblemente, en presencia de un catalizador sólido en una reacción en fase de vapor. Un problema potencial que puede estar asociado con ciertos procesos en fase de vapor es la formación de subproductos tales como isómeros trans- y/o cis- de 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno (CFO-1112) que pueden formarse a través de una reacción competitiva de deshidrofluoración. La formación de estos subproductos en cantidades significativas puede reducir negativamente el rendimiento del CFO-1112 producto deseado y puede afectar
25 negativamente a la eficiencia del proceso debido a requisitos adicionales para la separación del producto. Por tanto, los solicitantes han comprendido que sería ventajoso desarrollar procesos y sistemas, incluyendo sistemas catalíticos, que sean capaces de reducir o suprimir el alcance de reacciones no deseables de deshidrofluoración y aumentar la productividad y el rendimiento de la olefina fluorada deseada, a saber, CFO-1113.

El documento US 2009/043136 A1 describe un proceso de preparación de una olefina fluorada que tiene la etapa de deshidroclorar un hidroclorofluorocarbono que tiene al menos un átomo de hidrógeno y al menos un átomo de cloro en átomos de carbono adyacentes, preferiblemente llevado a cabo en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (i) uno o más haluros metálicos, (ii) uno o más óxidos metálicos halogenados, (iii) uno o más metales/
30 aleaciones de metales de valencia cero, (iv) una combinación de dos o más de los anteriores.

Compendio de la invención

35 En ciertos aspectos no limitantes, la presente invención proporciona procesos de preparación de clorotrifluoroetileno (CFO-1113) a partir de 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a). Los procesos incluyen deshidroclorar 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a) en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (i) uno o más haluros metálicos; (ii) uno o más óxidos metálicos halogenados; (iii) uno o más metales o aleaciones de metales de valencia cero; y (iv) combinaciones de los mismos. Esta reacción puede representarse esquemáticamente de la
40 siguiente manera:



Preferiblemente, los procesos proporcionan un porcentaje de conversión de HCFC-123a que es al menos aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente en ciertas forma de realización al menos 10% en peso, e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización al menos 15% en peso. En ciertas formas de realización
45 preferidas, incluidas de acuerdo con cada uno de los porcentajes de conversión preferidos citados en el presente documento, la selectividad del proceso para clorotrifluoroetileno es al menos 70% en peso, más preferiblemente en ciertas formas de realización al menos 80% en peso, e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización al menos 90% en peso.

La corriente de producto de reacción de la etapa de deshidrocloración, es decir, antes de cualquier destilación o purificación, en ciertas formas de realización incluye preferiblemente menos de 10% en peso de impurezas de subproductos orgánicos, más preferiblemente en ciertas formas de realización menos de 7% en peso de impurezas de subproductos orgánicos, e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización menos de 5% de impurezas de subproductos orgánicos. En ciertas formas de realización, la corriente del producto de reacción, antes de cualquier destilación o purificación, incluye preferiblemente menos de 10% en peso de la impureza del subproducto orgánico
50

CFO-1112, más preferiblemente en ciertas formas de realización menos de 7% en peso de CFO-1112, e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización menos de 5% en peso de CFO-1112. Tal como se usa en el presente documento, el término "impurezas de subproductos orgánicos" significa productos orgánicos distintos de los reactivos de partida, incluyendo HCFC-123a, pero no incluye gas ácido subproducto, tal como HCl o HF.

- 5 La etapa de deshidrocloración puede llevarse a cabo en condiciones de reacción, incluyendo condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción, que dan como resultado el CFO-1113 producto deseado y preferiblemente una o más de las ventajas descritas en el presente documento. En ciertas formas de realización preferidas, el proceso comprende llevar a cabo la deshidrocloración a una temperatura mayor de 400°C, más preferiblemente en ciertas formas de realización mayor de 425°C, e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización mayor de 450°C.
- 10 En ciertos aspectos, al menos una parte sustancial de la reacción de deshidrocloración, y preferiblemente en ciertas formas de realización, sustancialmente toda la reacción de deshidrocloración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 400°C a 550°C, y más preferiblemente en ciertas formas de realización dentro de un intervalo de temperatura de 425°C a 550°C, e incluso más preferiblemente en ciertas formas de realización dentro de un intervalo de temperatura de 480°C a 550°C. En ciertas formas de realización preferidas, al menos una parte sustancial de la
- 15 reacción de deshidrocloración, y preferiblemente en cierta forma de realización, sustancialmente toda la reacción de deshidrocloración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 480°C a 525°C.

En determinadas formas de realización preferidas, el catalizador incluye haluro de metal monovalente, haluro de metal bivalente, haluro de metal trivalente o una combinación de los mismos. El catalizador puede ser soportado o no soportado, aunque se prefieren los sistemas de catalizador soportados en ciertas formas de realización. El

20 componente metal en tales formas de realización preferidas puede incluir uno o más de Cr³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ y Cs⁺. El componente halógeno puede incluir uno o más de F⁻, Cl⁻, Br⁻, e I⁻. Ejemplos no limitantes de tales catalizadores incluyen uno o más de LiF, NaF, KF, CsF, MgF₂, CaF₂, LiCl, NaCl, KCl y CsCl. En ciertas formas de realización, el catalizador incluye una combinación opcionalmente soportada de MgF₂ y uno o más de CsCl, LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF, KF y/o CsF. En ciertas formas de realización preferidas de la combinación anterior,

25 uno o más de CsCl, LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF, KF y/o CsF están presentes en una cantidad de 5,0% en peso a 50% en peso, basado en el peso total del catalizador en combinación con MgF₂.

En otras formas de realización, el catalizador puede incluir uno o más de un óxido de metal monovalente halogenado opcionalmente sustituido, óxido de metal bivalente halogenado, óxido de metal trivalente halogenado o una

30 combinación de los mismos. En tales formas de realización, el componente metal puede incluir uno o más de Cr³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ y Cs⁺. Ejemplos no limitantes de dichos catalizadores incluyen al menos un óxido de metal halogenado opcionalmente soportado seleccionado del grupo que consiste en MgO fluorado o clorado, CaO fluorado o clorado, Li₂O fluorado o clorado, Na₂O fluorado o clorado, K₂O fluorado o clorado y Cs₂O fluorados o clorado. En ciertos aspectos, el catalizador incluye una combinación opcionalmente soportada de MgO fluorado con uno o más de Cs₂O fluorado, un Li₂O fluorado, un Na₂O fluorado, y/o un K₂O fluorado. En ciertos aspectos

35 de tal combinación, el uno o más de un Cs₂O fluorado, un Li₂O fluorado, un Na₂O fluorado, y/o un K₂O fluorado puede estar presente en una cantidad de 5,0% en peso a 50% en peso, basado en el peso total del catalizador en combinación con MgO.

En otras formas de realización adicionales, el catalizador comprende un metal de valencia cero opcionalmente soportado, una aleación de metal de valencia cero o una combinación de los mismos. En tales formas de realización,

40 el componente metal puede incluir uno o más de Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr y Mn. Las aleaciones de metales de valencia cero pueden incluir una o más aleaciones de acero inoxidable, aleaciones Monel, aleaciones Inconel, aleaciones Hastelloy, aleaciones Incoloy y combinaciones de las mismas. Los soportes del catalizador pueden incluir, pero no se limitan a, MgO, MgO fluorado, MgF₂, materiales de carbono tales como carbones activados y tamices moleculares de carbono, y α-Al₂O₃. En ciertas formas de realización preferidas, el metal de valencia cero o la aleación

45 de metal de valencia cero comprende uno o más de Pd, Pt, Ru, Rh y/o Ir soportados sobre MgO. En ciertas formas de realización preferidas de dicha combinación preferida, uno o más de Pd, Pt, Ru, Rh y/o Ir pueden estar presentes en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, basado en el peso total del catalizador en combinación con MgO. En otras formas de realización, el catalizador es una aleación de metal de valencia cero que está contenida en las paredes del reactor.

Formas de realización y ventajas adicionales serán evidentes para un experto en la técnica sobre la base de la

50 descripción proporcionada en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

En la presente invención, el 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a) se deshidroclora en presencia de un catalizador para formar un producto que comprende clorotrifluoroetileno (CFO-1113).

En el proceso de la presente invención, los catalizadores están seleccionados preferiblemente para lograr la

55 selectividad y/o conversión de HCFC-123a en CFO-1113 de acuerdo con una o más de las formas de realización preferidas descritas en el presente documento. Los procesos de la presente invención usan preferiblemente catalizadores que se describen en el presente documento, ya que los solicitantes han descubierto que dichos catalizadores son capaces, especialmente y preferiblemente bajo las otras condiciones de reacción especificadas en el presente documento, de proporcionar una selectividad ventajosa para la reacción de deshidrocloración respecto a

las reacciones competitivas, incluyendo la reacción(ones) secundaria(s) de deshidrofluoración.

Hay tres clases preferidas de catalizadores que los solicitantes han descubierto que son especialmente útiles en la presente invención: (i) haluros metálicos, (ii) óxidos metálicos halogenados y (iii) metales/aleaciones de metal de valencia cero.

5 La primera clase de catalizadores es la de los haluros metálicos. En ciertas formas de realización preferidas, los haluros metálicos incluyen haluros de metales monovalentes, bivalentes y trivalentes y sus mezclas/combinaciones, y en ciertas realizaciones más preferidas haluros metálicos monovalentes y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Los componentes metal incluyen, pero no se limitan a, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los componentes halógeno incluyen, pero no se limitan a, F^- , Cl^- , Br^- e I^- . Ejemplos de haluros de metales monovalentes o bivalentes preferidos incluyen, pero no se limitan a, LiF , NaF , KF , CsF , MgF_2 , LiCl , NaCl , KCl y CsCl . El catalizador puede estar soportado o no soportado, tal como con uno o una combinación de soportes de catalizador descritos en el presente documento. En ciertas formas de realización, el catalizador es una combinación de MgF_2 con uno o más de CsCl , LiCl , NaCl , KCl , LiF , NaF , KF y/o CsF . En ciertos aspectos de tales formas de realización, CsCl , LiCl , NaCl , KCl , LiF , NaF , KF y/o CsF están presentes en una cantidad del 5,0 al 50% en peso, basado en el peso total del catalizador.

La segunda clase de catalizadores es la de los óxidos metálicos halogenados. En determinadas formas de realización preferidas, los óxidos metálicos halogenados incluyen óxidos de metales monovalentes, bivalentes y trivalentes halogenados y sus mezclas/combinaciones, y en ciertas formas de realización más preferidas óxidos de metales monovalentes y bivalentes halogenados y sus mezclas/combinaciones. Los componentes metal incluyen, pero no se limitan a, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente aquellos que emplean HF , F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI e I_2 como fuente de halogenación. Ejemplos de óxidos de metales monovalentes y bivalentes halogenados preferidos incluyen, pero no se limitan a, MgO fluorado o clorado, CaO fluorado o clorado, Li_2O fluorado o clorado, Na_2O fluorado o clorado, K_2O fluorado o clorado y Cs_2O fluorado o clorado. El catalizador puede estar soportado o no soportado, tal como con uno o una combinación de soportes de catalizador descritos en el presente documento. En ciertas formas de realización, el catalizador incluye una combinación de MgO fluorado con uno o más de Cs_2O fluorado, un Li_2O fluorado, un Na_2O fluorado, y/o un K_2O fluorado. En ciertos aspectos de tales formas de realización, el Cs_2O fluorado, Li_2O fluorado, Na_2O fluorado y/o K_2O fluorado está presente en una cantidad de 5,0 a 50% en peso, basado en el peso total del catalizador.

30 La tercera clase de catalizadores es la de los metales neutros (es decir, de valencia cero), aleaciones metálicas y sus mezclas. Los metales de valencia cero pueden incluir, pero no se limitan a, Pd , Pt , Rh , Ru , Ir , Os , 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 soportes útiles incluyen, pero no se limitan a, MgO , MgO fluorado, MgF_2 , materiales de carbono como carbones activados y tamices moleculares de carbono, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En determinadas formas de realización, el catalizador incluye una combinación de MgO con uno o más de Pd , Pt , Ru , Rh y/o Ir . En ciertos aspectos de tales formas de realización, Pd , Pt , Ru , Rh y/o Ir están presentes en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, basado en el peso total del catalizador.

Ejemplos no limitantes de aleaciones metálicas incluyen aleaciones de acero inoxidable (304, 316, 316L, etc.), aleaciones Monel (400, 401, 404, etc.), aleaciones Inconel (600, 617, 625, 718, etc.), aleaciones Hastelloy (B-2, C-4, C-22, C-276, etc.) y aleaciones Incoloy (800, 825, etc.). En ciertas formas de realización preferidas, el catalizador de aleación de metal es una aleación Inconel. En ciertas formas de realización preferidas, el catalizador es una aleación Inconel 625. En una forma de realización preferida, una superficie de un recipiente del reactor de aleación de metal, y en formas de realización preferidas una superficie interna del recipiente de reacción puede servir como catalizador para la deshidrocloración de HCFC-123a.

Además del CFO-1113, la mezcla de productos de reacción también puede tener HCFC-123a sin convertir y cloruro de hidrógeno. En ciertos aspectos, el producto de reacción final contiene, antes de cualquier destilación o purificación, menos de 10% en peso de impurezas de subproductos orgánicos, menos de 7% en peso de impurezas de subproductos orgánicos, o menos de 5% en peso de impurezas de subproductos orgánicos, basado en el peso total del producto final. Tales impurezas de subproductos orgánicos pueden incluir uno o más compuestos que inhiben la capacidad de convertir HCFC-123a y/o la producción (por ejemplo, selectividad de) clorotrifluoroetileno (CFO-1113), particularmente a los niveles descritos con más detalle a continuación. En una forma de realización, tales impurezas de subproductos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, isómeros de CFO-1112 (por ejemplo, 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno), HFO-1123 (1,1,2-trifluoroetano), CFC-13 (clorotrifluorometano), CFC-12 (diclorodifluorometano) e isómero G-124 (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano). En determinadas formas de realización preferidas, las impurezas de subproductos orgánicos incluyen isómeros de CFO-1112, particularmente 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno.

De acuerdo con ciertas formas de realización preferidas, la corriente de producto de reacción, antes de cualquier destilación o purificación, incluye menos de 10% en peso de CFO-1112, más preferiblemente menos de 7% en peso de CFO-1112, e incluso más preferiblemente menos de 5% en peso de CFO-1112, basado en el peso total de los componentes en la corriente del producto de reacción. En ciertas formas de realización preferidas, la reacción de la presente invención se lleva a cabo en condiciones efectivas para asegurar que la cantidad de impurezas de subproductos orgánicos, y preferiblemente en ciertas formas de realización, CFO-1112, se reduzca antes de cualquier

purificación o destilación, con respecto a la cantidad de impurezas producidas por las condiciones de reacción que se encuentran fuera de cada una de las condiciones de reacción preferidas descritas en el presente documento.

La selectividad muy mejorada o mejorada para CFO-113 es una característica inesperada pero muy ventajosa de los aspectos preferidos de la presente invención. La reacción de deshidrocloración, en ciertas formas de realización preferidas, se lleva a cabo preferiblemente en condiciones efectivas para obtener una selectividad de al menos 70%, más preferiblemente al menos 80% y lo más preferiblemente al menos 90%. La reacción de deshidrocloración, en determinadas formas de realización preferidas, se lleva a cabo preferiblemente en condiciones efectivas para obtener una conversión de al menos 5%, más preferiblemente al menos 10% e incluso más preferiblemente al menos 15%. En ciertas formas de realización muy preferidas, la reacción de deshidrocloración se lleva a cabo en condiciones efectivas para obtener inmediatamente una selectividad y una conversión de acuerdo con cualquiera de los aspectos preferidos descritos en el presente documento.

La etapa de deshidrocloración se puede llevar a cabo a cualquier temperatura y presión que den como resultado el producto y, preferiblemente, las ventajas descritas en el presente documento. En ciertos aspectos, la deshidrocloración se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura de 200°C a 800°C y, en ciertas formas de realización, de 300°C a 600°C. En ciertas formas de realización, la temperatura es o mayor de 400°C, o mayor de 425°C, o mayor de 450°C. En formas de realización adicionales, la temperatura está dentro del intervalo de 425°C a 525°C en presencia de un catalizador. En ciertos aspectos, la etapa de deshidrocloración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 425°C a 550°C. En aspectos adicionales, la etapa de deshidrocloración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 480°C a 550°C, y en aspectos adicionales, la etapa de deshidrocloración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 480°C a 525°C.

Se contempla que se pueden usar una diversidad de presiones de reacción, tales como superatmosférica, atmosférica y subatmosférica. En ciertos aspectos, se prefiere la presión atmosférica.

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

También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en el reactor. La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo por cualquier medio conocido en la técnica. Un método es hacer pasar oxígeno u oxígeno diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de 200°C a 600°C (en ciertas formas de realización preferidas de 350°C a 450°C) durante 0,5 horas a 3 días seguido de un tratamiento de halogenación a temperaturas de 25°C a 400°C (en ciertas formas de realización preferidas de 200°C a 350°C) para catalizadores de óxidos metálicos halogenados y haluros metálicos o tratamiento de reducción a temperaturas de 100°C a 600°C (preferiblemente 200°C a 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 catalítico fijo y/o fluidizado. Si se desea, se pueden emplear gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante el funcionamiento.

Ejemplos

Los siguientes son ejemplos de la presente invención y no deben interpretarse como limitantes. Con respecto a las unidades de presión usadas aquí: 0 psig es equivalente a 14,7 psi / 1 atm (atmósfera estándar) / 101325 Pa.

Ejemplo 1

Se cargaron 40 ml de catalizador CsCl/MgF₂ al 10% en un reactor de Inconel 625 de ¾ de pulgada de tubo X 0,035". El reactor se instaló en medio de un horno eléctrico dividido de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron usando un termopar multipunto colocado dentro del reactor y dentro del lecho del catalizador. El reactor se calentó en primer lugar hasta las temperaturas deseadas en un flujo de nitrógeno, y luego se alimentó una corriente que contenía 94,6% de HCFC-123a puro en la parte inferior del reactor montado verticalmente a un caudal de alimentación de 12 g/h para iniciar una reacción. La presión del reactor se fijó en 1 atmósfera (101325 Pa). El efluente del reactor se muestreó periódicamente y se analizó mediante GC-MS y GC para determinar sus composiciones y determinar el nivel de conversión de la materia prima y la selectividad del producto.

Como se muestra en la Tabla 1, tanto la conversión de HCFC-123a como la selectividad de CFO-1113 aumentaron con el aumento de temperatura sobre el catalizador de CsCl/MgF₂ al 10%. A 500°C, como promedio, la conversión de HCFC-123a y la selectividad de CFO-1113 fueron 16,2 y 96,7%, respectivamente. Como comparación, el reactor de Inconel 625 vacío proporcionó una conversión del 6% y una selectividad de CFO-1113 del 94% a los mismos 500°C.

Tabla 1 - Deshidrocloración de HCFC-123a¹

Catalizador	Temperatura, °C	Conversión de HCFC-123a, %	Selectividad, %	
			CFO-1113	Otros ²
CsCl / MgF ₂ al 10%	450	5,0	77,2	22,8
	480	8,8	82,9	17,1
	500	16,2	96,7	3,3
Inconel 625 (tubo vacío)	500	6,5	93,9	6,1

¹Otras condiciones de reacción: 0 psig (101524 Pa), alimentación de 123a puro al 94,6%, caudal de alimentación de 12 g/h;

²Otros incluyen isómeros de CFO-1112, HFO-1123, CFC-13, CFC-12, isómero de G-124, etc.

- 5 El protocolo experimental anterior se lleva a cabo usando los siguientes catalizadores: LiCl/MgF₂ al 10%, NaCl/MgF₂ al 10%, KCl/MgF₂ al 10%, LiF/MgF₂ al 10%, NaF/MgF₂ al 10%, KF/MgF₂ al 10% y CsF/MgF₂ al 10%. A 480°C o más, cada uno de estos catalizadores exhibe sustancialmente los mismos porcentajes de conversión y selectividad que el catalizador de CsCl/MgF₂ al 10% y exhibe niveles de impurezas similares.

Ejemplo 2

- 10 Se cargan 40 ml de catalizador de Cs₂O/Mg al 15% en peso en el mismo reactor de Inconel 625 de tubo de ¾ de pulgada X 0,035" que se describe en el Ejemplo 1 para la deshidrocloración de HCFC-123a. El reactor se calienta hasta 480°C en un flujo de nitrógeno. Una vez estabilizada la temperatura, se hace pasar una alimentación de HCFC-123a puro al 94,6% a través del lecho de catalizador a un caudal de 12 gramos/hora (g/h). La presión del reactor se establece en 1 atmósfera (101325 Pa). Como se muestra en la Tabla 2, en promedio, el catalizador de Cs₂O/MgO al 15% en peso proporciona una conversión de HCFC-123a del 15% y una selectividad de CFO-1113 del 95%.

Tabla 2 - Deshidrocloración de HCFC-123a¹

Catalizador	Temperatura, °C	Conversión de HCFC-123a, (%)	Selectividad, %	
			CFO-1113	Otros ²
Cs ₂ O/MgO fluorado al 15% en peso	480	15,3	95,2	4,8

¹Otras condiciones de reacción: 0 psig (101325 Pa), alimentación de 123a puro al 94,6%, velocidad de alimentación de 12 g/h;

²Otros incluyen isómeros de CFO-1112, HFO-1123, CFC-13, CFC-12, isómero de G-124, etc.

- 20 El protocolo experimental anterior se lleva a cabo usando los siguientes catalizadores: Li₂O/MgO fluorado al 15% en peso, Na₂O/MgO fluorado al 15% en peso y K₂O/MgO fluorado al 15% en peso. A 480°C o más, cada uno de estos catalizadores exhibe sustancialmente los mismos porcentajes de conversión y selectividad que el Cs₂O/MgO fluorado al 15% en peso y exhibe niveles de impurezas similares.

Ejemplo 3

- 25 Se cargan 40 ml de catalizador de Pd/MgO al 1% en peso en el mismo reactor de Inconel 625 de ¾ de pulgada de tubo X 0,035" que se describe en el Ejemplo 1 para la deshidrocloración de HCFC-123a. El reactor se calienta hasta 450°C en un flujo de nitrógeno. Una vez estabilizada la temperatura, se hace pasar una alimentación de HCFC-123a puro al 94,6% a través del lecho de catalizador a un caudal de 12 gramos/hora (g/h). La presión del reactor se establece en 1 atmósfera (101325 Pa). Como se muestra en la Tabla 3, en promedio, el catalizador de Pd/MgO al 1% en peso proporciona una conversión de HCFC-123a del 10% y una selectividad de CFO-1113 del 97%.

Tabla 3 - Deshidrocloración de HCFC-123a¹

Catalizador	Temperatura, °C	Conversión de HCFC-123a, (%)	Selectividad, %	
			CFO-1113	Otros ²
Pd/MgO al 1% en peso	450	10,1	97,1	2,9

¹Otras condiciones de reacción: 0 psig (101325 Pa), alimentación de 123a puro al 94,6%, caudal de alimentación de 12 g/h;

²Otros incluyen isómeros de CFO-1112, HFO-1123, CFC-13, CFC-12, isómero de G-124, etc.

El protocolo experimental anterior se lleva a cabo usando los siguientes catalizadores: Pt/MgO al 1% en peso, Ru/MgO al 1% en peso, Rh/MgO al 1% en peso e Ir/MgO al 1% en peso. A 450°C o más, cada uno de estos catalizadores exhibe sustancialmente los mismos porcentajes de conversión y selectividad que Pd/MgO al 1% en peso y exhibe niveles de impurezas similares.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir clorotrifluoroetileno (CFO-1113) que comprende:
 deshidrocloración de 1,2-dicloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-123a) en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (i) uno o más haluros metálicos; (ii) uno o más óxidos metálicos halogenados; (iii) uno o más metales o aleaciones de metales de valencia cero; y (iv) combinaciones de los mismos para producir un producto de reacción que comprende CFO-1113.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde la conversión de HCFC-123a es al menos 5% en peso, la selectividad para clorotrifluoroetileno es al menos 70% en peso, y dicho producto de reacción comprende menos del 10% en peso de CFO-1112.
3. El proceso de la reivindicación 2, donde una parte sustancial de la etapa de deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura de 480°C a 550°C.
4. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende al menos un haluro metálico donde el componente metal está seleccionado del grupo que consiste en Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ , y el componente halógeno está seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , y I^- .
5. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende MgF_2 y uno o más de CsCl , LiCl , NaCl , KCl , LiF , NaF , KF y/o CsF .
6. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende al menos un óxido metálico halogenado seleccionado del grupo que consiste en MgO fluorado o clorado, CaO fluorado o clorado, Li_2O fluorado o clorado, Na_2O fluorado o clorado, K_2O fluorado o clorado y Cs_2O fluorado o clorado.
7. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende un metal de valencia cero, una aleación de metal de valencia cero o una combinación de los mismos.
8. El proceso de la reivindicación 7, donde el metal de valencia cero o la aleación de metal de valencia cero está opcionalmente soportado y comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Pd , Pt , Rh , Ru , Ir , Os , Fe , Co , Ni , Cu , Mo , Cr , Mn y combinaciones de los mismos.
9. El proceso de la reivindicación 7, donde el metal de valencia cero o la aleación de metal de valencia cero comprende uno o más de Pd , Pt , Ru , Rh y/o Ir , estando soportado cada uno de los cuales sobre MgO .
10. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende una o más aleaciones de metal de valencia cero, donde la aleación de metal de valencia cero está seleccionado del grupo que consiste en aleaciones de acero inoxidable, aleaciones Monel, aleaciones Inconel, aleaciones Hastelloy, aleaciones Incoloy y combinaciones de las mismas.
11. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho catalizador comprende al menos un catalizador (ii), donde dicho catalizador (ii) comprende MgO fluorado.
12. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende MgO fluorado y uno o más de un Cs_2O fluorado, un Li_2O fluorado, un Na_2O fluorado, y/o un K_2O fluorado.
13. El proceso de la reivindicación 12, donde dicho Cs_2O fluorado, Li_2O fluorado, Na_2O fluorado, y/o K_2O fluorado está presente en una cantidad de 5,0% en peso hasta 50% en peso basado en el peso total del catalizador.
14. El proceso de la reivindicación 1, donde la etapa de deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura mayor de aproximadamente 400°C, donde una corriente de producto de la etapa de deshidrocloración comprende menos de 10% en peso de impurezas de subproductos orgánicos.
15. El proceso de la reivindicación 14, donde la selectividad por CFO-1113 es al menos aproximadamente 70% en peso.