

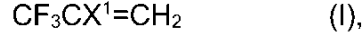
ÖZET
FLORLU OLEFİN ÜRETİM YÖNTEMİ

Tercihen, formülün (I) en az bir bileşimini formüle (II) ait en az bir bileşiğe dönüştürülmesini içeren, hidrofloropropenler dahil, florlu organik bileşiklerin üretilmesine yönelik bir yöntemdir: burada X_1 , Cl, Br veya I'dır, her bir X_2 bağımsız olarak, H, Cl, F, Br veya I'dan oluşan gruptan seçilir ve n, 0, 1 veya 2'dir.

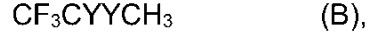
İSTEMLER

1. Bir florlu organik bileşiğin hazırlanmasına yönelik bir yöntem olup, özelliği aşağıdakileri içermesidir:

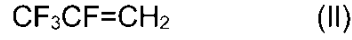
(a) bir birinci aşamada, Formüle (I) ait en az bir bileşiğin:



Formülün (B) en az bir bileşiğini içeren bir reaksiyon akımı üretmek üzere hidrojen florid ile florlanması:



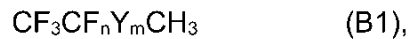
(b) ikinci bir aşamada, Formülün (II) en az bir bileşiğini üretmek üzere Formüle (B) ait söz konusu bileşiğin dehidrohalojenleştirilmesi:



burada, X^1 Cl, Br veya I'dır ve Y bağımsız olarak, F, Cl, Br veya I'dır, bunun koşulu en az bir Y'nin F olmasıdır; ve

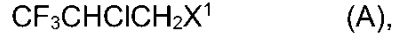
burada reaksiyona girmeyen hidrojen florür, reaksiyon akımı ikinci aşamaya girmeden önce reaksiyon akımından uzaklaştırılır.

2. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği, söz konusu formül (I) bileşiğinin $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ içermesidir.
3. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği, Formüle (B) ait söz konusu bileşiğin, Formüle (B1) ait en az bir bileşiği içermesidir:

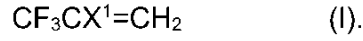


burada Y, F, Cl, Br veya I'dır, n 1 veya 2'dir, m 0 veya 1'dir ve $n + m = 2$ 'dir.

4. İstem 3'e göre yöntem olup, özelliği, Formülün (B1) söz konusu bileşiğinin en az bir $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ve $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ içermesidir.
5. İstem 1'e göre yöntem olup, özelliği, formülün (A) söz konusu bileşiğinin, Formüle (A) göre bir bileşik üretmek üzere bir üç karbonlu olefinin bir klor ekleme ajanı ile temas ettirilmesini:



Formüle (I) göre bir bileşik oluşturmak üzere, Formüle (A) göre söz konusu bileşiğin dehidrohalojenleştirilmesini içeren işleme göre hazırlanmasıdır:



6. İstem 5'e göre yöntem olup, özelliği, söz konusu üç karbonlu olefinin 3,3,3-trifloropropen olmasıdır.
7. Önceki herhangi bir isteme göre yöntem olup, özelliği, Formülün (I) söz konusu bileşiğinin, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ içermesi ve Formülün (B) söz konusu bileşiğinin $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ ve $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ 'ten en az birini içermesidir.
8. İstem 7'ye göre yöntem olup, özelliği, ayrıca $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ dönüştürülen $\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{Cl}$ üretmek üzere 3,3,3-trifloropropene klor eklenerek $\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{Cl}$ üretilmesini içermesidir.
9. İstem 7'ye göre yöntem olup, özelliği, Formülün (B) söz konusu bileşiğinin $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ içermesidir.
10. İstem 9'a göre yöntem olup, özelliği, ayrıca $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ dönüştürülen $\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{Cl}$ üretmek üzere 3,3,3-trifloropropene klor eklenerek $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ üretilmesini içermesidir.
11. Önceki herhangi bir isteme göre yöntem olup, özelliği, basamağın (a), bir birinci katalizörün varlığında gerçekleştirilen gaz fazı reaksiyonu olmasıdır.
12. İstem 11'e göre yöntem olup, özelliği, birinci katalizörün karbon üzerinde desteklenmesidir.

13. İstem 11 veya istem 12'ye göre yöntem olup, özelliği, birinci katalizörün en az bir antimonhalojenür içermesidir.
14. İstem 11 ila 13'ten herhangi birine göre yöntem olup, özelliği, birinci katalizörün en az bir antimonklörür içermesidir.
15. İstem 11 ila 14'ten herhangi birine göre yöntem olup, özelliği, birinci katalizörün SbCl_5 içermesidir.
16. Önceki herhangi bir isteme göre yöntem olup, özelliği, basamağın (b) ikinci bir katalizörün varlığında gerçekleştirilen gaz fazı reaksiyonu olmasıdır.
17. İstem 16'ya göre yöntem olup, özelliği, ikinci katalizörün bir karbon katalizörü olmasıdır.
18. İstem 17'ye göre yöntem olup, özelliği, ikinci katalizörün bir aktive edilmiş karbon katalizörü olmasıdır.

TARİFNAME

FLORLU OLEFİNLERİN ÜRETİM YÖNTEMİ

BULUŞUN ALTYAPISI

(1) Buluş Sahası

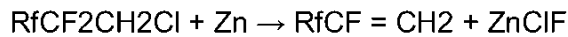
Bu buluş, 2,3,3,3-tetrafloro-1-propenin (HFO-1234yf) hazırlanmasına yönelik yeni yöntemlerle ilgilidir.

(2) İlgili Tekniğin Açıklaması:

Hidroflorokarbonlar (HFC'ler), özellikle tetrafloropropenler (özellikle 2,3,3,3-tetrafloro-1-propen (HFO-1234yf) içeren) gibi hidrofloroalkenler, etkili soğutucular, yangın söndürücüler, ısı aktarım ortamı, iticiler, köpürtücü ajanlar, üfleyici ajanlar, gaz halindeki dielektrikler, steril taşıyıcılar, polimerizasyon ortamı, partikül uzaklaştırma sıvıları, taşıyıcı sıvılar, parlatma aşındırma ajanları, yer değiştirme kurutma ajanları ve güç çevrimi çalışma sıvıları olarak açıklanmıştır. Her ikisi de Dünyanın ozon tabakasına potansiyel olarak zarar veren kloroflorokarbonların (CFC'ler) ve hidrokloroflorokarbonların (HCFC'ler) aksine, HFC'ler klor içermez ve bu nedenle ozon tabakasına herhangi bir tehdit oluşturmazlar.

Hidrofloroalkenlerin hazırlanmasına yönelik birçok yöntem bilinir. Örneğin, U.S. Pat. No. 4.900.874 (Ihara et al.), hidrojen gazını florlu alkollerle temas ettirerek olefinleri içeren florin yapmaya yönelik bir yöntemi açıklar. Bu, nispeten yüksek verimli bir işlem gibi görünse de, ticari ölçekli üretime yönelik yüksek sıcaklıktaki hidrojen gazı kullanımı güvenlikle ilgili zorlu sorunları arttırır. Ayrıca, yerinde bir hidrojen tesisi kurulması gibi hidrojen gazı üretme maliyeti birçok durumda yasaklayıcı olabilir.

'874 Patenti ayrıca, florlu bir alkanın aşağıdaki gibi çinko ile reaksiyona sokulmasını içeren bir işlemle florlu olefinlerin üretilmesine yönelik bir işlemi arka planda anlatır:



Bununla birlikte, bu reaksiyon, (1) bir klorür kullanımına dayanan yavaş bir reaksiyon hızına sahip olunması, (2) tipik olarak bu tür reaksiyonlarda kullanılan organik solventi atma ihtiyacı

ve (3) çinko halojenür yan ürününü imha etme problemi dahil çeşitli dezavantajlara sahip olarak tanımlanır.

WO 2007/079431, HFO-1234yf yapmaya yönelik bir yöntemi tanımlar.

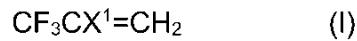
U.S. Pat. 2,931,840 (Marquis), metil klorür ve tetrafloroetilen veya klorodiflorometanın pirolizi ile flor içeren olefinleri içeren fluorinin yapılmasına yönelik bir yöntemi açıklar. Bu işlem, nispeten düşük verimli bir işlemdir ve organik başlangıç materyalinin çok büyük bir yüzdesi, bu işlemde önemli miktarda karbon siyahı içeren istenmeyen ve/veya önemsiz yan ürünler haline dönüştürülür. Karbon siyahı sadece istenmeyen değil, işlemde kullanılan katalizörü deaktive etme eğilimindedir.

R-1234yf'nin trifloroasetilaseton ve sülfür tetraflorürden hazırlanması açıklanmıştır. *Bakınız* Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997). Ayrıca, U.S. Pat. 5,162,594 (Krespan), bir polifloroolefin ürünü üretmek üzere tetrafloroetilenin sıvı fazda bir başka florlu etilen ile reaksiyona sokulduğu bir işlemi açıklar.

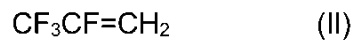
Ancak, önceki tekniğe başvurular, HFO-1234yf'nin verimli bir şekilde hazırlanması yöntemlerine yönelik sürekli bir ihtiyacı kabul ederler.

BULUŞUN KISA AÇIKLAMASI

Başvuru sahipleri, HFO-1234yf üretimine yönelik bir yöntem keşfetmişlerdir, bu yöntem formülün (I) en azından bir bileşiğinin:



formülün (II) en az bir bileşiğine dönüştürülmesini içerir:



burada X^1 İstem 1'de tanımlandığı gibi Cl, Br veya I'dır. Tercih edilen belirli düzenlemelerde X^1 , Cl'dir.

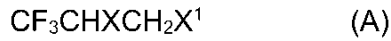
Geniş bir açıda, dönüştürme basamağına yönelik olarak çok çeşitli reaksiyon koşullarının kullanılabileceği düşünülür. Örneğin, dönüştürme basamağının, belirli düzenlemelerde katalizör ile veya bu olmaksızın bir gaz fazı reaksiyonunu, katalizör ile veya bu olmaksızın bir

sıvı faz reaksiyonunu ve bu ikisinin kombinasyonlarını içerebildiği düşünülür. Bununla birlikte, başvuru sahipleri, olağanüstü sonuçların belirli düzenlemelere göre elde edilebildiğini bulmuşlardır, burada dönüştürme basamağı, en az bir birinci reaksiyon adımını akabinde formüle (I) ait bileşiğin nispeten yüksek dönüşüm seviyelerini ve formül (II) bileşiğine nispeten yüksek toplam seçicilik elde etmek üzere ikinci bir reaksiyon adımını içerir.

TERCİH EDİLEN DÜZENLEMELERİN DETAYLI AÇIKLAMASI

Bu buluşun yararlı bir yönü, HFO-1234yf'nin nispeten çekici başlangıç malzemelerinden üretimini mümkün kılar ve tercih edilen düzenlemelerde mevcut yöntemler, aynı zamanda, istenilen ürünlere yüksek seviyede seçicilik sağlarken, başlangıç malzemelerinin oldukça istenen seviyelerini gerçekleştirebilir. 2-kloro-3,3,3-trifloropropen (HFCO-1233xf), pek çok düzenlemede, nispeten ucuz olması, kullanımının nispeten kolay olması ve genellikle ticari miktarlarda kolay bir şekilde temin edilebilmesi veya diğer kolay bir şekilde temin edilebilir malzemelerden kolay bir şekilde üretilbilmesi nedeniyle avantajlı bir başlangıç malzemesidir. Örneğin, 2-kloro-3,3,3-trifloropropen, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ üretmek üzere 3,3,3-trifloropropenin doymamış terminal olmayan karbonuna klor eklenerek oluşturulabilir, bu da sırayla istenilen bir reaktan 2-kloro-3,3,3-trifloropropen haline dönüştürülür.

Dolayısıyla, belirli düzenlemelerde mevcut yöntemler, formüle (A) ait bir bileşiği üretmek üzere etkili koşullar altında, trifloropropen gibi florlu C3 olefinin, bir halojen ilave ajanı, tercihen bir klor ekleme ajanı ile reaksiyona sokulması ile formüle (I) ait bileşiğin oluşturulmasına yönelik basamağı içerir

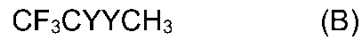


burada X^1 yukarıda tarif edildiği gibidir. Tercih edilen düzenlemelerde X, Cl'dir ve n , 0'dır. Formülün (A) bileşiği, tercihen hidrohalojenasyon yoluyla, formüle (I) ait bir bileşiğe dönüştürülür.

Başvuru sahipleri belirli bir basamaklı reaksiyonlarda, formüle (I) ait bileşiğin ve/veya seçiciliğin formüle (II) yönelik bileşiğe dönüşümünün nispeten düşük olduğunu bulmuştur. Başvuru sahipleri, mevcut yöntemlerin, formüle (I) ait bileşiğin reaksiyon koşullarının bir birinci dizisi veya aralığına maruz bırakılmasını ve daha sonra reaksiyon ürününü veya en azından bir kısmını formüle (II) ait bir bileşik üreten reaksiyon koşullarının en az bir ikinci grubuna maruz bırakılmasını içermesinin genellikle tercih edildiğini bulmuşlardır. Bu gibi düzenlemeler burada bazen uygunluk amacıyla, ancak sınırlama olmaksızın, çok basamaklı

reaksiyon prosesleri olarak refere edilir. Bu türden çok basamaklı reaksiyonlar, tercihen bir ekleme ve bir değişim gibi iki veya daha fazla reaksiyon mekanizmasını içerir. Tercihen, çok basamaklı işlem, florinasyon ve benzeri gibi ilave bir reaksiyonu ve ardından dehidrohalojenasyon ve benzeri gibi bir değişim reaksiyonunu içerir. Çok basamaklı bir işlemin tek tek basamakları, tekli bir reaktörde - çok basamaklı bir reaktör gibi, veya seri, paralel veya ikisinin bir kombinasyonu halinde çalışan birden fazla reaktörde yürütülebilir.

Mevcut buluşun çok basamaklı reaksiyon işlemlerinde, formül (I) bileşiği, tercihen nispeten yüksek dönüşüm oranları ve/veya yüksek seçicilik oranlarında, Formüle (B) göre doymuş bir bileşiği üretmek üzere etkili koşullara maruz bırakılır:



burada her bir Y, bağımsız olarak, F, Cl, Br veya I'dir, bunun koşulu en az bir Y'nin, F olmasıdır.

Tercihen, reaksiyon koşullarının birinci kümesinden reaksiyon ürününün en azından bir kısmı tercihen yüksek dönüşüm ve/veya seçicilik oranlarında istenilen floroolefinleri, tercihen bir veya daha fazla formül (II) bileşiğini içeren, bir reaksiyon ürününü üretmek üzere etkili koşullarda maruz bırakılır. Formüle (B) ait bileşiğin, formüle (II) ait bir bileşiğe dönüştürülmesine yönelik olarak tercih edilen bir reaksiyon burada, bazen uygunluk amacıyla ancak sınırlama olmaksızın bir dehidroflorinasyon reaksiyonu olarak refere edilir. Tercih edilen basamaklardan her birinin tercih edilen açıları aşağıda, uygunluk amacıyla ancak sınırlama olmaksızın kullanılan bu adımlara yönelik konu başlıkları olarak kullanılan başlıklar ile açıklanır.

I. ÇOK BASAMAKLI DÖNÜŞÜM REAKSİYONU

Yukarıda belirtildiği gibi, mevcut buluş bir birinci reaksiyon basamağı ve en az bir ikinci reaksiyon basamağı içeren bir dönüştürme işlemini içerir. Birinci reaksiyon basamağının tercih edilen düzenlemeleri bir florin ilave reaksiyonunu içerir ve ikinci reaksiyon basamağının tercih edilen formları bir dehidrohalojenasyon reaksiyonu içerir. Bu tercih edilen basamakların her biri aşağıda ayrıntılı olarak açıklanır.

A. FLORİN EKLEME

Tercih edilen düzenlemelerde, formülün (I) reaksiyona giren bileşiği $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 'dir. Tercih edilen düzenlemelerde, birinci reaksiyon basamağı en azından 1,1,1,2,2-pentaflorpropan (HFC-245cb) ve 2-kloro-1,1,1,2-tetraflorpropan (HCFC-244bb) içeren bir reaksiyon ürünü üretir.

Tercih edilen belirli düzenlemelerde, florin ekleme basamağı, hidrojen florürü, tercihen fazla miktarda ve hatta daha çok tercihen reaksiyon stoikiometrisine yönelik gereken miktarın en az 1.5 katı olan bir miktarda temas ettirmeyi (tercihen bir reaktöre yerleştirerek) ve formülün (1) bileşiğini içerir. Tercih edilen düzenlemelerde formülün (1) bileşiği $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ içerir.

Genel olarak, sürekli bir gaz fazı reaksiyonu, florin ekleme basamağına yönelik tercih edilir. Bununla birlikte, belirli düzenlemelerde bu reaksiyon basamağının sıvı fazda veya gaz ve sıvı fazlarının bir kombinasyonunda gerçekleştirilebilmesin istenebilir olması tasarlanır ve reaksiyonun ayrıca kesintili, yarı-sürekli veya bunların bir kombinasyonu halinde gerçekleştirilebileceği düşünülür.

Bu nedenle, halojen ekleme basamağının, burada yer alan genel öğretiler ışığında, çok çeşitli işlem parametreleri ve işlem koşulları kullanılarak gerçekleştirilebileceği düşünülür. Bununla birlikte, belirli düzenlemelerde, bu tek basamaklı reaksiyonun, tercihen katalizör, tercihen bir metal katalizörü ve en çok tercih edildiği üzere bir antimon bazlı katalizör varlığında bir gaz fazı reaksiyonu içermesi tercih edilir. Oldukça tercih edilen düzenlemelerde, katalizörler, tercihen reaktördeki toplam katalizör bazında ağırlıkça en az yaklaşık %30 oranında en az bir antimonhalojenür, daha tercihen bir veya daha fazla antimonklorür ve hatta daha çok tercihen antimonpentaklorür (SbCl_5) içerir. Tercih edilen belirli düzenlemelerde, katalizörler karbon üzerinde ağırlıkça %50 SbCl_5 içerir. Ayrıca diğer katalizörler kullanılabilir. Örneğin, katalizörün bir veya daha fazla geçiş metali bazlı katalizör (örneğin, FeCl_3 ve TiCl_4 gibi geçiş metali halojenür katalizörleri dahil) ve Sn_4Cl gibi kalay bazlı katalizörler içerebildiği düşünülür. Bütün katalizörler yığın halinde kullanılabilir ve/veya örneğin karbon üzerinde desteklenebilirler. Belirli düzenlemelerin gerekliliklerine bağlı olarak birçok başka katalizörün kullanılabildiği düşünülür. Elbette, bu katalizörlerin herhangi birinin bir veya daha fazlası veya burada adı verilmeyen diğer katalizörler kombinasyon halinde kullanılabilir.

Başvuru sahipleri, katalizörün, özellikle ve tercihen antimonklorür bazlı katalizörün ön işleminin tercih edilen belirli düzenlemelerde, yüksek ölçüde tercih edildiğini bulmuşlardır. Tercih edilen düzenlemelerdeki ön işlem basamağı, katalizörün, en az bir halojen içeren molekül, tercihen F ve/veya Cl içeren en az bir moleküle maruz bırakılmasını içerir. Tercih

edilen düzenlemelerde, katalizör, tercihen yaklaşık 50°C'den daha yüksek bir sıcaklıkta, ve tercihen en az iki saatlik bir periyotta ve hatta daha çok tercihen de en az dört saatlik bir periyotta katalizörün aktif yüzeyi üzerinde bir ön işleme gazının akıtılması ile ön işleme tabi tutulur.

Tercih edilen belirli düzenlemelerde, ön işleme gazı HF ve/veya Cl₂ içerir. Ön işlem birçok form alabilir, ancak tercih edilen düzenlemelerde ön işleme, katalizörün öncelikle esasen HF içeren ve tercihen bundan oluşan bir gaz ile işlenmesini ve daha sonra katalizörün, esas olarak HF ve Cl₂'yi içeren ve tercihen bunlardan oluşan ikinci bir gaz ile işlenmesini içerir. Ayrıca, ön işlemeden sonra, katalizörün, serbest halojen ve özellikle serbest kloru katalizörden büyük ölçüde uzaklaştırmak üzere nitrojen gibi bir atıl gaz ile süpürülmesi genel olarak tercih edilir.

Kullanılan katalizör ve en çok istenilen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak çok çeşitli reaksiyon sıcaklıklarının kullanılabileceği düşünülürken, florin ekleme basamağına yönelik reaksiyon sıcaklığının yaklaşık 20°C ile yaklaşık 600°C, tercihen yaklaşık 50°C ile yaklaşık 550°C ve hatta daha çok tercihen yaklaşık 300°C ile yaklaşık 550°C arasında olması genel olarak tercih edilir.

Genel olarak, ayrıca, kullanılan spesifik katalizör ve en çok istenilen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak çok çeşitli reaksiyon basınçlarının kullanılabileceği düşünülür. Reaksiyon basıncı, belirli düzenlemelerde tercih edilen yaklaşık 0 ile yaklaşık 70 kPa (0 ile yaklaşık 10 psig) arasındaki bir reaktör basıncı ile, örneğin, süper atmosferik, atmosferik veya vakum altında olabilir.

B. FLORLAMA AJANININ AYIRILMASI

Reaksiyona girmemiş florür, reaksiyon akımı ikinci aşamaya girmeden önce reaksiyon akımından uzaklaştırılır. Genellikle, reaksiyon ürünleri ikinci reaksiyon aşamasına girmeden önce reaksiyon akımından reaksiyona girmemiş başlangıç materyallerinin ve/veya diğer istenmeyen yan ürünlerin uzaklaştırılmasına yönelik bir ara işleme basamağının kullanılması tercih edilir. Örneğin, reaksiyona girmemiş HF'nin tercihen florlama ajanını (tercihen HF) reaksiyon ürün akımından ayırmak üzere, örneğin reaksiyon ürününün bir ayırma veya çıkarma birimine, tercihen NaF, KF ve / veya Al₂O₃ gibi bir yıkama ajanı içeren paketlenmiş bir kolona girmesi ile formülün (B) istenilen bileşikleri ikinci reaksiyon aşamasına girmesinden önce birinci reaksiyon basamağından reaksiyon ürününden uzaklaştırılması tasarlanır. Tercihen bu gibi düzenlemelerde, yıkama kolonu, yüksek bir absorpsiyon etkinliği elde etmek

amacıyla yaklaşık 50°C ila yaklaşık 75°C arasındaki bir sıcaklıkta muhafaza edilir. Alternatif olarak, aköz KOH gibi bir yıkama solüsyonu tercihen ağırlıkça yüzde 20 ila ağırlıkça yüzde 60 arasında bir konsantrasyonda, birinci reaksiyon aşamasından reaksiyon ürün akışından florlama maddesini (tercihen HF) temizlemek üzere kullanılabilir.

C. DEHİDROHALOJENASYON

Mevcut buluşun yöntemleri, birinci reaksiyon aşamasında üretilen bir formül (B) bileşiğinin formüle (II) ait bir bileşiğe göre bir dehidrohalojenasyon maddesi ile temas ettirilmesini içerir.

Tercih edilen belirli düzenlemelerde, mevcut dehidrohalojenasyon basamağı, formül (II) bileşiklerinin en az yaklaşık %40, daha tercihen en az yaklaşık %55 ve hatta daha çok tercihen en az yaklaşık %70 olan ortalama dönüşümü sağlamak üzere etkili koşullarda gerçekleştirilir. Tercih edilen belirli düzenlemelerde dönüşüm, en az yaklaşık %90 ve daha tercihen yaklaşık %100'dür. Ayrıca, tercih edilen belirli düzenlemelerde formüle (B) ait bileşiğin, formüle (II) ait bir bileşik üretmek üzere dönüştürülmesi, en az yaklaşık %25, daha tercihen yaklaşık en az yaklaşık %40, daha tercihen en az yaklaşık %70 ve hatta daha çok tercihen en az yaklaşık % 90'lık bir seçicilikte bir formül (II) sağlamak etkili koşullar altında yürütülür.

Bu reaksiyon basamağı, sıvı fazda veya gaz fazında veya gaz ve sıvı fazlarının bir kombinasyonunda gerçekleştirilebilir ve reaksiyonun toplu, sürekli veya bunların bir kombinasyonu halinde gerçekleştirilebileceği düşünülür. Bununla birlikte, oldukça tercih edilen belirli düzenlemelerde, reaksiyonun ikinci aşaması büyük ölçüde gaz fazında gerçekleştirilir.

Bu nedenle, dehidrohalojenasyon reaksiyon basamağının, burada yer alan genel öğretiler ışığında çok çeşitli işlem parametrelerini ve işlem koşulları kullanılarak gerçekleştirilebileceği düşünülür. Bununla birlikte, belirli düzenlemelerde bu reaksiyon basamağının, tercihen katalizör, tercihen karbon ve hatta daha çok tercihen aktifleştirilmiş karbonun varlığında bir gaz fazı reaksiyonu içermesi tercih edilir. Diğer katalizörler, tek başına veya birbirleri ile veya tercih edilen aktifleştirilmiş karbon katalizörü ile bağlantılı olarak kullanılabilir. Örneğin, antimon bazlı katalizörlerin (Sb/Cl₅ gibi) ve/veya alüminyum bazlı katalizörün (AlF₃ ve Al₂O₃ gibi) mevcut buluşun bazı düzenlemelerinde, ikinci reaksiyon aşamasında avantajlı olarak kullanılabildiği düşünülür. Belirli düzenlemelerin gereksinimlerine bağlı olarak, örneğin palladyum bazlı katalizör, platin bazlı katalizörler, rodyum bazlı katalizörler ve rutenyum bazlı katalizörler dahil, başka pek çok katalizörün kullanılabilmesi ön görülür.

Tercih edilen gaz fazı dehidrohalojenasyon reaksiyonu, örneğin, formüle (b) ait bir bileşiğin gaz formunun, uygun bir reaksiyon kabına veya reaktöre verilmesiyle yürütülebilir. Tercihen kap, Hastelloy, Inconel, Monel ve/veya floropolimerler astarları gibi korozyona dirençli materyallerden oluşur. Tercihen, kap, reaksiyon karışımını istenilen reaksiyon sıcaklığına ısıtmak üzere uygun araçlar ile, uygun bir dehidrohalojenasyon katalizörü ile paketlenmiş, örneğin sabit veya akışkan bir katalizör yatağını içerir.

Kullanılan katalizör ve en çok istenilen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak çok çeşitli reaksiyon sıcaklıklarının kullanılabileceği düşünülürken, genel olarak, dehidrohalojenasyon basamağına yönelik reaksiyon sıcaklığının yaklaşık 100°C ile yaklaşık 300°C arasında, tercihen yaklaşık 120°C ile yaklaşık 200°C arasında ve hatta daha çok tercihen yaklaşık 140°C ile yaklaşık 190°C arasında olması genellikle tercih edilir.

Genel olarak, ayrıca, yine kullanılan spesifik katalizör ve en çok istenilen reaksiyon ürünü gibi ilgili faktörlere bağlı olarak çok çeşitli reaksiyon basınçlarının kullanılabileceği düşünülür. Reaksiyon basıncı, örneğin, süper atmosferik, atmosferik veya vakum altında olabilir. Belirli düzenlemelerde yaklaşık 0 ile yaklaşık 700 kPa ölçüsündeki (yaklaşık sıfır ile yaklaşık 100 psig) basınç tercih edilir.

Belirli düzenlemelerde, nitrojen gibi seyreltici atıl bir gazın, formül (B) bileşiği ile kombinasyon halinde kullanılabileceği düşünülür. Bu tür bir seyreltici kullanıldığında, genel olarak, seyreltici ve formül (B) bileşiklerinin kombine ağırlığına dayanıldığında, formülün (B) bileşiğinin ağırlıkça yaklaşık %5 ile %95'den fazla içermesi tercih edilir.

Katalizör kullanım miktarının, her bir düzenlemede mevcut belirli parametrelerin varlığına bağlı olarak değişeceği düşünülmektedir.

Formüle (B) ait bileşiğin en az bir 1,1,1,2,2-pentafloropropan (HFC-245cb) ve/veya 2-kloro-1,1,1,2-tetrafloropropan (HCFC-244) bileşiğini içermesi tercih edilir. Başvuru sahipleri, bu tür düzenlemelerde, katalizör olarak bir aktive edilmiş karbonun kullanılmasının tercih edildiğini bulmuşlardır. Buna ek olarak, bu gibi düzenlemelerde reaksiyonun en azından büyük bir bölümünü yaklaşık 100°C ile yaklaşık 700°C arasındaki bir sıcaklıkta yürütülmesi genel olarak tercih edilir. Tercih edilen belirli düzenlemelerde, yaklaşık 100 ile yaklaşık 250°C, daha tercihen yaklaşık 140 ile yaklaşık 190°C'lik bir reaktör sıcaklığı kullanılır. Diğer düzenlemelerde reaktör sıcaklığı yaklaşık 400°C ile yaklaşık 600°C arasında muhafaza edilir.

Tercihen, formül (I) bileşiğinin toplam dönüşümü, yani her iki reaksiyon aşamasının dikkate alındığı dönüşümü, en az yaklaşık %50, daha tercihen en az yaklaşık %65 ve hatta daha çok tercihen en az yaklaşık %90'dır. Tercihen formüle (II) ait bileşiklere ve özellikle HFO-1234yf'e ait genel seçicilik, en az yaklaşık %50, daha tercihen en az yaklaşık %70 ve daha fazla tercihen en az yaklaşık %75'tir.

ÖRNEKLER

Mevcut buluşun ek özellikleri, istemlerin herhangi bir şekilde sınırlandırılması olarak yorumlanmaması gereken aşağıdaki örneklerde sağlanır.

Bu örnekler $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf) üretmek üzere $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ kullanılarak birinci aşamada gaz fazı florinasyonunu ve gaz fazı dehidroflorinasyonunu açıklar. 56 cm'lik (1.3 cm çaplı) (22 inç (1/2 inç çapında)) Monel tüp reaktörü, aşağıda Tablo 1'de belirtildiği gibi 120 cc katalizör ile doldurulmuştur. Reaktör bir ısıtıcı içine monte edilmiştir ve reaktörün içinde, ortasında tutulan termokulplar kullanılarak bir sıcaklık gözlemlenmiştir. Reaktörün girişi, elektrikli ısıtma ile yaklaşık 300°C'de tutulan bir ön ısıtıcıya bağlanmıştır. Organik besleme materyali (özellikle HFCO-1233xf) yaklaşık 70°C'de tutulan silindirden reaktöre verilmiştir. Florin ek ajanı, yani HF, bir silindirdeki, önceden ısıtıldıktan sonra reaktöre verilen 310 kPa ölçüsündeki (45 psig) büyük ölçüde sabit bir basınçta bir silindirin içerisinde muhafaza edilmiştir. Bütün reaksiyonlar yaklaşık 0 ila 700 kPa ölçüsünde (sıfır ila yaklaşık 100 psig) büyük ölçüde sabit bir basınçta yürütülmüştür. Belirli örneklerde, N_2 , bir seyreltici olarak kullanılmıştır ve ön ısıtma sonrasında bir silindirden reaktöre beslenmiştir. Reaktör sıcaklığı, tabloda belirtilen sıcaklığa getirilmiştir. İlk reaktördeki katalizör yaklaşık dört saat boyunca yaklaşık 60°C'de 50 g/saat HF ile ve daha sonra yaklaşık dört saat boyunca yaklaşık 65°C'de yaklaşık 50 g/saat HF ve 200 cm³/dakika Cl_2 kombinasyon halinde ön işleme tabi tutulmuştur. Ön işlemden sonra, organik reaktanın verilmesinden önce, katalizör yüzeyinden serbest kloru süpürmek üzere 50 cm³/dakika nitrojen gazı katalizöre yaklaşık 40 dakikalık bir periyotta verilmiştir. Birçok düzenlemede, katalizör ön işleminin yokluğunda reaksiyon hızlarının istenmeyen şekilde düşük olduğu gözlenmiştir.

Yukarıda tarif edildiği gibi birinci reaksiyon aşamasından çıkan ürün karışımları reaksiyon ürün akışından reaksiyona girmemiş HF'nin ayırmak üzere, bir HF uzaklaştırma ajanı (NaF, KF veya Al_2O_3 gibi) içeren paketlenmiş bir kolondan geçirilmiştir, paketlenmiş kolon, yaklaşık 50°C ila yaklaşık 75°C arasındaki bir sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

HF'nin uzaklaştırılmasından sonra reaksiyon akışı, daha sonra yaklaşık 400°C ila yaklaşık 600°C arasındaki bir sıcaklıkta muhafaza edilen 120 cm³ aktifleştirilmiş karbon (tercihen Calgon Corp. tarafından sağlanan aktifleştirilmiş karbon) içeren ikinci bir reaktöre konulmuştur. Tercihen, ikinci reaksiyon aşamasından çıkan reaksiyon ürünü, istenmeyen yan ürünlerin, örneğin HF veya HCl'yı uzaklaştırmak üzere işlenmiştir. Daha sonra, yıkama solüsyonundan çıkan atık madde, ürünleri toplamak üzere yoğunlaştırılmıştır. İstenilen CF₃CF=CH₂ (1234yf) daha sonra ürünü damıtılarak karışımdan izole edilmiştir.

Sonuçlar, aşağıdaki Tablo l'de gösterilmiştir.

TABLO 1

Örnek #	Katalizör (Reaktör 1)	Reaktör Sıcaklık, °C	1 Katalizör (Reaktör 2)	Reaktör Sıcaklık, °C	2 1233xf dönüşüm %'si	1234yf'ye seçicilik %'si
1	Ağırlıkça %50 SbCl ₅ /C	152	Calgon Aktif Karbon	400	83	55
2	ağırlıkça %50 SbCl ₅ /C	155	Calgon Aktif Karbon	450	86	57
3	ağırlıkça %50 SbCl ₅ /C	153	Calgon Aktif Karbon	500	89	59
4	Ağırlıkça %50 SbCl ₅ /C	148	Calgon Aktif Karbon	500	88	60
5	Ağırlıkça %50 SbCl ₅ /C	156	Calgon Aktif Karbon	550	90	77
6	Ağırlıkça %50 SbCl ₅ /C	175	Calgon Aktif Karbon	550	93	77

HF'nin, ikinci reaktöre verilmeden önce birinci reaktörden gelen reaksiyon ürünü akımından ayrılmadığı ek bir örnek (mevcut buluşa göre değil) gerçekleştirilmiştir. Bu örnek, bu tür düzenlemelere yönelik seçiciliğin ara ayrılma basamağının gerçekleştirildiği bu gibi düzenlemelerin çoğundan büyük ölçüde daha az olduğunun düşünüldüğü ölçüde ara ayırma basamağının yürütülmesine yönelik bir isteği gösterir. Örneğin, ara ayırma basamağı olmaksızın ek örnekte, HFO-1234yf'ye yönelik seçicilik, yukarıda gösterilen ile büyü ölçüde aynı olan reaksiyon koşullarının tümü ile yaklaşık olarak sadece %50 olarak bulunmuştur.