(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 391 880**

(51) Int. Cl.:
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09788010 .8**
(96) Fecha de presentación: **24.07.2009**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2318339**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

(30) Prioridad:
30.07.2008 US 84715 P
28.04.2009 US 213007 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2012

(73) Titular/es:
DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-chome Kita-ku
Osaka-shi Osaka 530-8323, JP

(72) Inventor/es:
NOSE, MASATOSHI;
KARUBE, DAISUKE;
SUGIYAMA, AKINARI;
SHIBANUMA, TAKASHI y
CHAKI, TAKEHIRO

(74) Agente/Representante:
CURELL AGUILÁ, Mireia

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).

ES 2 391 880 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Antecedentes de la técnica

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por la fórmula $CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf) es un compuesto que es útil como refrigerante.

La bibliografía de patente (PTL) 1 presentada a continuación, por ejemplo, describe un procedimiento para preparar HFO-1234yf, en el que un compuesto representado por $CX_3CF_2CH_3$ (X es un átomo de halógeno) se pone en contacto con fluoruro de hidrógeno en presencia de oxifluoruro de cromo en una relación molar de fluoruro de hidrógeno al material de partida de 2-40 moles a 1 mol. En la bibliografía de la patente 1, sin embargo, $Ccl_3CF_2CH_3$ (HCFC-242cb) es el único compuesto específicamente utilizado como material de partida, en cuyo caso el fluoruro de hidrógeno se utiliza en gran exceso, es decir, en una cantidad de 18 moles por mol del material de partida, dando como resultado poca eficiencia.

La bibliografía no de patente (NPL) 1 propone una ruta de reacción que incluye la producción de $CF_3CFClCH_3$(HCFC-244bb) por reestructuración en 1,2 de Cl y F en $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc), seguido de la eliminación de HCl, produciendo de ese modo HFO-1234yf. Como resultado de la prueba llevada a cabo en el contexto de la presente invención, sin embargo, la reacción a través de esta vía de reacción no tuvo lugar. Por lo tanto, HFO-1234yf no se puede obtener por el procedimiento descrito en la bibliografía no de patente 1.

Como otro procedimiento de preparación, la bibliografía no de patente 2 da a conocer procedimiento de un solo paso en el que $CF_3CF_2CH_2X$ (X=Cl o I) se hace reaccionar con cinc (Zn) en etanol. Este procedimiento, sin embargo, no es adecuado para la producción a escala industrial, ya que el cinc es costoso, y se producen grandes cantidades de desechos. La bibliografía de patente 2 listada a continuación da a conocer un procedimiento que implica la síntesis de $CF_3CF=CCl_2$ (HFC-1214ya) por deshidrofluoración de $CF_3CF_2CHCl_2$ (HCFC-225ca), y reducción de HFC-1214ya con hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de paladio sobre un soporte tal como alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, o una mezcla de los mismos, obteniendo de este modo una mezcla que contiene por lo menos 50% de HFO-1234yf. Este proceso tampoco, sin embargo, proporciona un rendimiento satisfactorio y requiere una mejora adicional.

Otros procesos para la preparación de HFO-1234yf que han sido publicados incluyen un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoropropanoato de clorometilo con una amina (bibliografía de patente 3); un procedimiento que implica la descomposición térmica de 1-trifluorometil-1,2,2-trifluorociclobutano (bibliografía de patente 4); un procedimiento en el que clorotrifluoroetileno ($CClF=CF_2$) se hace reaccionar con fluoruro de metilo (CH_3F) en presencia de un ácido de Lewis tal como SbF_5 (bibliografía de patente 5); y un procedimiento que implica la descomposición térmica de tetrafluoroetileno ($CF_2=CF_2$) y clorometano (CH_3Cl) (bibliografía de patente 6). Además, las bibliografías no de patente 3 y 4 presentadas a continuación describen también procedimientos para la preparación de HFO-1234yf.

Estos procedimientos, sin embargo, no se considera que sean eficaces para fines industriales ya que los materiales de partida son difíciles de producir y no se obtienen fácilmente, las condiciones de reacción son severas, los reactivos de reacción son costosos, el rendimiento es bajo, etc. Por lo tanto, hay necesidad de un procedimiento económicamente adecuado para producir fácilmente HFO-1234yf.

Los documentos WO 2008/040969A y WO 2008/030440A describen procedimientos para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende deshidrofluoración 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, respectivamente.

Listado de referencias

Bibliografía de patentes

PTL 1: Patente US nº 2.996.555

PTL 2: Documento WO 2008/060614 A2

PTL 3: Publicación de patente japonesa no examinada nº 63-211245

PTL 4: Patente US nº 3.996.299

PTL 5: Publicación de solicitud de patente US nº 2006/258891

PTL 6: Patente US nº 2.931.840

Bibliografía no de patentes

NPL 1: *J. Phys. Chem. A*. 2001, 105 (9), págs. 1622-1625

NPL 2: *J. Chem. Soc*., 1957, 2193-2197

NPL 3: *J. Chem. Soc*., 1970, 3, 414-421

NPL 4: *J. Flu. Chem*., 1997, 82, 171-174

Sumario de la invención

Problema técnico

La presente invención se realizó a partir de los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente. Un objetivo principal de la invención consiste en proporcionar un procedimiento para producir fácilmente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en condiciones económicamente ventajosas.

Solución al problema

Se realizó una exhaustiva investigación para lograr este objetivo. En consecuencia, se descubrió que, según un procedimiento en el que un propano que contiene flúor específico tal como un compuesto representado por la fórmula $CF_2ClCF_2CH_3$(HCFC-244cc) se utiliza como material de partida, y se pone en contacto con un catalizador específico en una fase gaseosa, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede producirse directamente a partir del material de partida antes mencionado por un procedimiento de reacción de un solo paso, con una buena selectividad y un alto rendimiento. En particular, se descubrió que cuando las cantidades específicas de oxígeno y fluoruro de hidrógeno (HF) también están presentes durante esta reacción, la conversión del propano que contiene flúor utilizada como material de partida puede mejorarse significativamente, y la excelente actividad catalítica se puede mantener durante un período prolongado suprimiendo la degradación del catalizador. La presente invención se llevó a cabo como resultado de la investigación adicional basándose en estos descubrimientos.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno como se expone a continuación.

1. Procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por la fórmula $CF_3CF=CH_2$, que comprende poner en contacto un propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, en la que X es Cl, Br, o I; uno de Y y Z es H, y el otro es F, Cl, Br, o I, por lo menos con un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados, y fluoruros de hierro en una fase gaseosa.

2. Procedimiento según el punto 1, en el que el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ es un compuesto en el que uno de Y y Z es H, y el otro es F.

3. Procedimiento según el punto 2, en el que el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ es un compuesto representado por la fórmula $CF_2ClCF_2CH_3$.

4. Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de no más de 2 moles de fluoruro de hidrógeno por 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$.

5. Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno.

6. Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de fluoruro de hidrógeno y oxígeno, siendo la cantidad del fluoruro de hidrógeno de 0,1 a 2 moles por cada mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, y siendo la cantidad de oxígeno de 0,1 a 21% en moles referido a la cantidad total del propano que contiene flúor, fluoruro de hidrógeno y oxígeno.

7. Procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que el catalizador es un óxido de cromo representado por la fórmula CrO_m, en la que $1,5 < m < 3$, o un óxido de cromo fluorado obtenido por fluoración del óxido de cromo.

En la invención, un propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, en la que X es Cl, Br o I; uno de Y y Z es H, y el otro es F, Cl, Br, o I, se utiliza como material de partida.

Resultan preferidos entre estos propanos que contienen flúor representados por la fórmula anterior los compuestos en los que uno de Y y Z es H, y el otro es F, porque la reacción tiene lugar de manera eficaz. Es particularmente preferido un compuesto en el que X=Cl, Y=F, y Z=H, es decir, un compuesto representado por la fórmula $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc). HCFC-244cc es un compuesto conocido y que puede obtenerse, por ejemplo, un procedimiento en el que $CF_2ClCF_2CHCl_2$ (HCFC-224ca) se reduce (véase la publicación de patente japonesa no examinada nº 2-131437), Un procedimiento en el que $CCl_3CF_2CH_3$ (HCFC-242cb) está fluorado (véase la publicación de patente japonesa no examinada nº 2-17138), o un procedimiento en el que $Ccl_3CCl_2CH_3$ (CFC-240ab), $Ccl_3CFClCH_3$ (HCFC-241bb), o similar, está fluorado (véase la publicación de patente japonesa no examinada nº 2-204437).

La presente invención requiere la utilización del propano que contiene flúor mencionado anteriormente representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ como material de partida, y poner en contacto con este material de partida con al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y fluoruros de hierro en fase gaseosa. De acuerdo con este procedimiento, utilizando las condiciones de reacción descritas a continuación, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno deseado (HFO-1234yf) representado por la fórmula $CF_3CF=CH_2$ se puede obtener por un procedimiento de reacción de una sola etapa, con una buena selectividad y un alto rendimiento.

Entre los catalizadores utilizados en la invención, utilizables como óxidos de cromo están, por ejemplo, los de la fórmula CrO_m, En la que m es $1,5 < m < 3$, preferentemente $2 < m < 2,75$, y más preferentemente $2 < m < 2,3$. Un ejemplo de un procedimiento para preparar un óxido de cromo es el siguiente.

En primer lugar, una solución acuosa de una sal de cromo (nitrato de cromo, cloruro de cromo, alumbre de cromo, sulfato de cromo o similares) se mezcla con amoníaco acuoso para producir un precipitado de hidróxido de cromo. El precipitado se filtra, se lava y se seca. El secado se puede realizar, por ejemplo, en aire entre aproximadamente 70 y 200℃, y en particular a aproximadamente 120℃ , durante aproximadamente 1 a 100 horas, y en particular durante aproximadamente 12 horas. El producto obtenido en esta etapa se dice que está en estado de hidróxido de cromo.

Este producto se disgrega posteriormente en polvo. El polvo de hidróxido de cromo disgregado se mezcla con grafito en una cantidad de aproximadamente 3% en peso o menos, según sea necesario, y se moldea en gránulos utilizando una máquina de preparación de comprimidos. Los granulados pueden ser, por ejemplo, de aproximadamente 3,0 mm de diámetro y aproximadamente 3,0 mm de altura.

Por último, los gránulos moldeados se calcinan en una atmósfera inerte, por ejemplo, en una corriente de nitrógeno, para producir un óxido de cromo amorfo.

El óxido de cromo calcinado presenta una superficie específica de aproximadamente 170 m^2/g o más, preferentemente de aproximadamente 180 m^2/g o más, y más preferentemente de aproximadamente 200 m^2/g o más. El límite superior de la superficie específica es de aproximadamente 240 m^2/g, y preferentemente de aproximadamente 220 m^2/g. Una superficie específica de 240 m^2/g o más aumenta la actividad, pero también aumenta la velocidad de degradación, mientras que una superficie específica de menos de 170 m^2/g reduce la actividad catalítica, por lo tanto, estos intervalos no son deseados. Téngase en cuenta que la superficie específica en la presente memoria se mide según el método BET.

Un óxido de cromo fluorado se puede preparar según el procedimiento descrito en la Publicación de Patente Japonesa no examinada nº 5-146680. Puede obtenerse un óxido de cromo fluorado, por ejemplo, fluorando el óxido de cromo obtenido por el procedimiento descrito anteriormente con fluoruro de hidrógeno (tratamiento HF). La presión durante la fluoración no está limitada, pero es preferible la presión a la que se realiza la reacción catalítica. La temperatura de fluoración es de aproximadamente 100 a 460℃.

El tratamiento de fluoración reduce la superficie del catalizador; en general, sin embargo, cuanto mayor es la superficie específica, mayor es la actividad. Por lo tanto, la superficie específica del óxido de cromo fluorado es preferentemente de aproximadamente 25 a 130 m^2/g, y más preferentemente de aproximadamente 40 a 100 m^2/g, pero no está limitada a este intervalo.

La reacción de fluoración del óxido de cromo se puede realizar, antes de llevar a cabo el procedimiento de la invención descrito a continuación, suministrando fluoruro de hidrógeno a un reactor cargado con el óxido de cromo.

Aunque el grado de fluoración no está limitado, se puede utilizar adecuadamente un óxido de cromo fluorado que tiene un contenido de flúor de aproximadamentel 10 al 30% en peso.

Además, el catalizador a base de cromo dado a conocer en la publicación de patente japonesa no examinada nº 11-171806 se puede utilizar como un catalizador de óxido de cromo o un catalizador de óxido de cromo fluorado en la invención. Este catalizador a base de cromo comprende principalmente un compuesto de cromo que contiene al menos un elemento metálico seleccionado del grupo consistente en indio, galio, cobalto, cinc, níquel y aluminio, en el que la valencia media del cromo en el compuesto de cromo es +3,5 o más y +5,0 o menos, y el catalizador a base de cromo es amorfo.

El tipo del ion fluoruro de hierro utilizado como catalizador no está limitado, pero es preferentemente un fluoruro de hierro representado por la fórmula FeF_x, en la que x es de 2 a 3. Los ejemplos de dichos fluoruros de hierro que pueden utilizarse incluyen productos comercialmente disponibles en forma de gránulos, gránulos producidos a partir de productos en polvo comercializados utilizando una máquina de compactación o similar, etc.

Por lo menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y fluoruros de hierro pueden estar sobre un soporte tal como alúmina, carbón activado o similares.

En el procedimiento de la invención para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), la reacción puede realizarse normalmente suministrando propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, en la que X, Y, y Z son como se han definido anteriormente, en un reactor cargado con el catalizador mencionado anteriormente en fase gaseosa. Este procedimiento de la reacción se supone que implica la formación de un propeno que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCF=CH_2$ mediante la eliminación del haluro de hidrógeno representado por YZ del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ utilizado como material de partida; y la reacción del propeno que contiene flúor con el fluoruro de hidrógeno eliminado para fluorar rápidamente el átomo de halógeno en la posición alílica de propeno que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCF=CH_2$, dando como resultado la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno deseado (HFO-1234yf) representado por la fórmula química $CF_3CF=CH_2$.

En este caso, cuando el haluro de hidrógeno (YZ) eliminado es HF, es decir, cuando uno de entre Y y Z es H, y el otro es F en el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, la reacción puede llevarse a cabo sin adición de fluoruro de hidrógeno (HF), lo que resulta en una eficiencia de utilización de HF excelente.

El mecanismo de reacción anteriormente mencionado es específico para el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, y esencialmente difiere del de la reacción de fluoración de HCFC-242cb descrito en PTL 1.

Por lo tanto, en la invención, el propano que contiene flúor en el que uno de entre Y y Z es H y el otro es F puede utilizarse solo como material de partida; sin embargo, el fluoruro de hidrógeno puede suministrarse además. Cuando se suministra fluoruro de hidrógeno, la conversión del material de partida puede disminuir hasta cierto punto, pero la selectividad a $CF_3CF=CH_2$(HFO-1234yf) se puede mejorar.

Cuando se utiliza un compuesto de fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ en la que ni Y ni Z es F, debe añadirse fluoruro de hidrógeno.

Cuando se utiliza fluoruro de hidrógeno, en general, puede suministrarse en un reactor junto con el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, en fase gaseosa. En general, la cantidad de fluoruro de hidrógeno es preferentemente de aproximadamente 2 moles o menos, y más preferentemente de aproximadamente 1,5 moles o menos, referida a 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$.

Una cantidad de fluoruro de hidrógeno que excede de 2 moles referida a 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ es indeseable porque la selectividad para HFO-1234yf no mejora significativamente, y la conversión del propano que contiene flúor puede disminuir.

Si la cantidad de fluoruro de hidrógeno es pequeña, la cantidad de HCFO-1233yf producido puede aumentar o el catalizador puede degradarse. Por lo tanto se prefiere utilizar 0,1 moles o más de fluoruro de hidrógeno referido a 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$.

Por lo tanto, cuando la cantidad de fluoruro de hidrógeno es de 0,1 a 2 mol referida a 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, tanto la conversión del propano que contiene flúor utilizada como material de partida como la selectividad para HFO-1234yf se pueden mantener dentro de un intervalo satisfactorio.

El material de partida puede suministrarse dado que está dentro del reactor, o puede diluirse con un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón.

El material de partida también puede suministrarse al reactor junto con el oxígeno, a fin de mantener la actividad catalítica durante un período prolongado. En este caso, la cantidad de oxígeno es preferentemente de

aproximadamente 0,1% de moles o más, y más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 21% en moles, referida a la cantidad total de la propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, fluoruro de hidrógeno y oxígeno. Si la cantidad de oxígeno es demasiado pequeña, el efecto obtenido por la adición de oxígeno será bajo, mientras que si la cantidad de oxígeno es demasiado grande, el oxígeno se desperdiciará, y la tasa de producción de HFO-1234yf por cantidad unitaria de catalizador se reducirá, lo que es indeseable.

En la invención, particularmente cuando el fluoruro de hidrógeno se suministra en una cantidad de aproximadamente 0,1 moles o más, y preferentemente de aproximadamente 0,1 a 2 moles, referida a 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, y el oxígeno es suministrado en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 21% en moles, y preferentemente de aproximadamente 5 a 21% en moles, referida al número total de moles del propano que contiene flúor, fluoruro de hidrógeno y oxígeno suministrado, la conversión del propano que contiene flúor utilizada como material de partida puede mejorarse significativamente, y la excelente actividad catalítica se puede mantener durante un período prolongado al suprimir la degradación del catalizador.

El tipo de reactor utilizado en el proceso de la invención no está limitado; ejemplos de reactores utilizables incluyen un reactor adiabático cargado con el catalizador, un reactor multitubular calentado con un medio de calentamiento, etc. El reactor utilizado está realizado preferentemente en un material resistente a la acción corrosiva de fluoruro de hidrógeno, tales como Hastelloy, Inconel, Monel o similar.

En el procedimiento de la invención, la temperatura de reacción en el reactor es preferentemente de aproximadamente 200 a 450℃, y más preferentemente de aproximadamente 250 a 400℃. Si la temperatura es superior a este intervalo, la actividad catalítica disminuye, mientras que si la temperatura es inferior, la conversión del material de partida será baja, lo que es indeseable.

La reacción puede realizarse a cualquier presión, p. ej., a presión normal o a mayor presión. Más específicamente, la reacción de la invención puede llevarse a cabo a presión atmosférica (0,1 MPa), pero se puede realizar a mayor presión de hasta aproximadamente 1,0 MPa.

Aunque el tiempo de reacción no está limitado, el tiempo de contacto representado por la relación del peso de catalizador W (g) en relación con el índice de caudal total F_0 (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm):ml/s) de los gases de partida (es decir, el propano que contiene flúor, el fluoruro de hidrógeno y el oxígeno) pasados en el sistema de reacción, es decir, W/F0, está comprendido entre 5 y 100 g · s/ml, y preferentemente de aproximadamente 10 a 40 g · s/ml.

Un producto de reacción que contenía $CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf) puede obtenerse a la salida del reactor.

El producto de reacción se puede purificar por destilación o similar y recogerse. Los materiales de partida sin reaccionar pueden separarse y purificarse, y a continuación devolverse al reactor y reciclarse. Debido a que los materiales de partida sin reaccionar pueden reciclarse de este modo, se puede mantener una alta productividad incluso si la conversión del material de partida es baja.

Efectos ventajosos de la invención

Según el procedimiento de la invención, $CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf) se puede producir directamente a partir del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ mediante la reacción de un solo paso.

En particular, cuando cantidades específicas de oxígeno y fluoruro de hidrógeno están también presentes en el sistema de reacción, la conversión del propano que contiene flúor utilizada como material de partida puede mejorarse significativamente, y la excelente actividad catalítica se puede mantener durante un período prolongado al suprimir la degradación del catalizador.

Por consiguiente, el procedimiento de la invención puede ser un procedimiento industrialmente ventajoso para la preparación de $CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf).

Descripción de las formas de realización

La presente invención se describe con mayor detalle a continuación, utilizando ejemplos de producción de $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) que se pueden utilizar adecuadamente entre los materiales de partida y los ejemplos de la invención.

Ejemplo de producción 1

Síntesis de $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc)

Un autoclave de acero inoxidable de 3 l se cargó con 330 g de $CF_2ClCF_2CHCl_2$ (HCFC-224ca) (1,5 mol), 1.500 ml de etanol, 291 g de acetato de sodio (3546 mmol), y 15 g de un catalizador que contiene paladio sobre soporte de carbón activado (cantidad de paladio: 10% en peso) y se selló.

Se purgó el autoclave con gas hidrógeno y se suministró gas hidrógeno al mismo de manera que la presión interna era 1 MPa a temperatura ambiente, y después se agitó el contenido. Cuando se consumió el gas hidrógeno, para hacer que la presión interna disminuya, se suministró gas hidrógeno adicional, según se necesitaba, para mantener la presión interna a 1 MPa. Una vez que la caída de la presión interna había cesado, el autoclave se calentó a 65℃. Se continuó agitando durante 10 horas mientras se calentaba el autoclave con la presión interna mantenida a un mínimo de 1 MPa.

Después de enfriar a temperatura ambiente, se eliminó el gas hidrógeno, y se analizó la solución en el autoclave por cromatografía de gases. Como resultado, la conversión de $CF_2ClCF_2CHCl_2$ (HCFC-224ca) fue de 100%, y se produjeron $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) y $CF_2ClCF_2CH_2Cl$ (HCFC-234cb) a una relación molar de 60:32. La separación se realizó posteriormente a la presión ordinaria, utilizando una columna de rectificación con un número de platos teóricos de 10; como resultado, se obtuvieron 98,6 g de $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc). La pureza de HCFC-244cc resultante se encontró que era del 99,0% en la cuantificación utilizando cromatografía de gas.

Ejemplo 1

Un reactor tubular de Hastelloy de 15 mm de diámetro interno y 1 m de longitud se cargó con 30 g de un catalizador obtenido por fluoración de un óxido de cromo representado por la fórmula CrO_2 (contenido de flúor: aproximadamente 15% en peso). El reactor se mantuvo a la presión atmosférica 0,1 MPa (1 atm) y 300℃, y se suministró al reactor fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso a 60 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)) durante 1 hora. Se suministró posteriormente $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) gaseoso a una velocidad de 30 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)) y se cambió la temp eratura del reactor a 320℃. La relación molar de H F a HCFC-244cc fue de 2, y el tiempo de contacto (W/F_o) fue de 20 g · s/ml. Una hora después se alcanzó la temperatura de reacción deseada, se analizó el gas de salida del reactor por cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

La estructura de cada producto era la siguiente:

$CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf)

$CF_3CF_2CH_3$ (HFC-245cb)

$CF_2ClCF=CH_2$ (HCFO-1233yf)

$CF_3CCl=CH_2$ (HCFO-1233xf)

Ejemplo 2

El experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad del catalizador se cambió a 25 g, y el caudal de fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) de gas se cambió a 45 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)). La relación molar de HF a HCFC-244cc fue 1,5, y el tiempo de contacto (W/F_o) era 20 g s/ml. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

El experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad del catalizador se cambió a 20 g, y el caudal de fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) de gas se cambió a 30 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)). La relación molar de HF a HCFC-244cc fue 1, y el tiempo de contacto (W/F_o) fue de 20 g · s/ml. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

El experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, excepto que la temperatura de reacción se cambió a 280℃. La relación molar de HF a HCFC-244cc fue 1, y el tiempo de contacto (W/F_o) fue de 20 g · s/ml. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

El experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad del catalizador se cambió a 15 g, y el caudal del fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) de gas se cambió a 15 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)). La relación molar de HF a HCFC-244cc fue 0,5, y el tiempo de contacto (W/F_0) Fue de 20 g · s/ml. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Un reactor tubular de Hastelloy de 15 mm de diámetro interno y 1 m de longitud se cargó con 20 g del mismo catalizador que el utilizado en el Ejemplo 1 (contenido de flúor: aproximadamente 15% en peso). El reactor se mantuvo a la presión atmosférica 0,1 MPa (1 atm)) y 300℃, y se suministró fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso al reactor a 60 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)) durante 1 hora. El suministro de HF cesó posteriormente, y se suministró nitrógeno (N_2) gaseoso y $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) gaseoso a 30 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)), y la temperatura del reactor se cambió a 350℃. La relación molar de HF a HCFC-244cc fue 0, y el tiempo de contacto (W/F_o) fue de 20 g · s/ml. Una hora después se alcanzó la temperatura de reacción deseada, se analizó el gas de salida del reactor por cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Un reactor tubular de Hastelloy de 15 mm de diámetro interno y 1 m de longitud se cargó con 16 g del mismo catalizador que el utilizado en el Ejemplo 1 (contenido de flúor: aproximadamente 15% en peso). El reactor se mantuvo a la presión atmosférica 0,1 MPa (1 atm) y 300℃, y se suministró fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso al reactor a 60 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)) durante 1 hora. El suministro de HF cesó posteriormente, y nitrógeno (N_2) De gas se suministra a una velocidad de 60 ml/min (caudal a 0℃y 0,1 MPa (1 atm)) durante 1 hora más. El suministro de nitrógeno (N_2 gas) se dejó posteriormente, y se suministró $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) gaseoso a una velocidad de 48 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)), y la temperatura del reactor se cambió a 350℃. La relación molar de HF a HCFC-244cc fue 0, y el tiempo de contacto (W/F_o) fue de 20 g · s/ml. Una hora después se alcanzó la temperatura de reacción deseada, el gas de salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8

Un reactor tubular recto Hastelloy (diámetro: 2,54 cm) equipado con un horno eléctrico, se cargó con 82 g del mismo catalizador fluorado de óxido de cromo que el del Ejemplo 1. El reactor se calentó a 400℃ mientras se pasaba nitrógeno gaseoso (N_2) para secar el catalizador, y la temperatura se mantuvo a 400℃ durante 1 hora. El suministro del gas nitrógeno cesó y se introdujo oxígeno (O_2) gaseoso a una caudal de 2,2 ml/min (8% en volumen del caudal total de gas) y se introdujo $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) gaseoso a un caudal de 25 ml/min por la entrada del reactor.

Una vez transcurrida 1 hora desde el comienzo de la introducción de HCFC-244cc, el gas que circula desde la salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 9

Un reactor tubular Hastelloy recto (diámetro: 2,54 cm) equipado con un horno eléctrico, se cargó con 8,2 g del mismo catalizador de óxido de cromo fluorado que el del Ejemplo 1. El reactor se calentó a 400℃ mientras se pasaba nitrógeno (N_2) gaseoso para secar el catalizador, y la temperatura se mantuvo a 400℃ durante 1 hora. El suministro del gas nitrógeno, cesó, y se introdujo fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso a una caudal de 15 ml/min (0,5 mol por mol de 244cc), se introdujo oxígeno (O_2) gaseoso a 3,9 ml/min (8% en volumen del caudal total de gas), y se introdujo $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) gaseoso a 30 ml/min por la entrada del reactor.

Una vez transcurridas 4 horas desde el comienzo de la introducción de 244cc, el gas que circula desde la salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. Los resultados se muestran en la columna "Ej. 9-1" de la Tabla 2. Además, después de transcurridas 10 horas desde el comienzo de la introducción de HCFC-244cc, se analizó el gas a la salida del reactor de la misma manera que anteriormente. Como resultado, la composición del gas fue la mostrada en la columna "Ej. 9-2" de la Tabla 2, y no se observó ninguna disminución de la conversión debido a la degradación del catalizador.

Ejemplo 10

Un polvo de fluoruro de hierro disponible en el mercado representado por la fórmula FeF_2 se moldeó en gránulos cilíndricos con un diámetro de aproximadamente 2 mm y una altura de aproximadamente 5 mm, utilizando una máquina de compactación. Un reactor tubular Hastelloy recto con un diámetro de 2,54 cm se cargó con 10 g de los gránulos de catalizador de fluoruro de hierro para preparar un reactor. El reactor se calentó a 400℃ mientras se

pasaba nitrógeno (N_2) gaseoso para secar el catalizador, y la temperatura se mantuvo a 400℃. El suministro del gas nitrógeno cesó posteriormente, y un gas mixto de 18 ml/min $CF_2ClCF_2CH_3$ (HCFC-244cc) gaseoso y 1,6 ml/min de oxígeno se introdujo por la entrada del reactor.

Tras 1 hora de la introducción, el gas que circula desde la salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. El análisis reveló que la reacción procedió a una conversión 244cc de 1,8%, y HFO-1234yf se obtuvo en el producto resultante a 93% de selectividad.

Ejemplo Comparativo 1

El experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de catalizador se cambió a 50 g, y el caudal del fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso se cambió 120 ml/min (caudal a 0℃ y 0,1 MPa (1 atm)). La relación mol ar de HF a HCFC-244cc fue 4,0, y el tiempo de contacto (W/F_0) fue de 20 g · s/ml. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Temperatura de reacción (ºC)	320	320	320	280	320	350
HCFC-244cc (Relación molar)	2,0	1,5	1,0	1,0	0,5	0
Oxígeno gaseoso/Gas total (Relación molar)	0	0	0	0	0	0
Conversión de HCFC-244cc (%)	10,8	14,7	16,8	14,1	17,8	19,3
Selectividad del producto (%)						
HFO-1234yf	94,6	92,9	84,9	88,7	82,3	72,5
HFC-245cb	0,5	0,2	0,3	0,1	0,3	0
HCFO-1233yf	4,6	6,5	14,2	10,8	16,6	25,5
HCFO-1233xf					0,1	0,2
Otros	0,3	0,4	0,6	0,4	0,7	1,8

Tabla 2

	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9-1	Ej. 9-2	Ej. comp. 1
Temperatura de reacción (ºC)	350	400	400	400	320
HCFC-244cc (Relación molar)	0	0	0,5	0,5	4.0
Oxígeno gaseoso/Gas total (Relación molar)	0	0,08	0,08	0,08	0
Conversión de HCFC-244cc (%)	24,4	50,9	40,0	45,4	4,2
Selectividad del producto (%)					
HFO-1234yf	63,7	85,5	91,2	92,0	94,7
HFC-245cb	0	1,8	2,3	2,1	2,0
HCFO-1233yf	31,4	7,1	5,6	5,7	3,1
HCFO-1233xf	1,8				
Otros	3,1	5,6	0,9	0,2	0,2

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por la fórmula $CF_3CF=CH_2$, que comprende poner en contacto un propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, en la que X es Cl, Br, o I; uno de Y y Z es H, y el otro es F, Cl, Br, o I, con por lo menos un catalizador seleccionado de entre el grupo que consiste en óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados, y fluoruros de hierro en una fase gaseosa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ es un compuesto en el que uno de Y y Z es H, y el otro es F.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$ es un compuesto representado por la fórmula $CF_2ClCF_2CH_3$.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de no más de 2 moles de fluoruro de hidrógeno por 1 mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de oxígeno.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de fluoruro de hidrógeno y oxígeno, siendo la cantidad del fluoruro de hidrógeno de 0,1 a 2 moles por mol del propano que contiene flúor representado por la fórmula $CF_2XCFYCH_2Z$, y siendo la cantidad de oxígeno de 0,1 a 21% en moles sobre la base de la cantidad total del propano que contiene flúor, fluoruro de hidrógeno y oxígeno.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es un óxido de cromo representado por la fórmula CrO_m, en la que $1,5 < m < 3$, o un óxido de cromo fluorado obtenido por fluoración del óxido de cromo.