

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 233**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010** **E 10719653 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015** **EP 2421810**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

23.04.2009 US 202966 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.08.2015

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;
SUZUKI, ATSUSHI;
YAMASHITA, TSUNEO y
KATSUKAWA, KENICHI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 542 233 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

Procedimiento para la preparación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

5 Campo técnico

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

Técnica anterior

10 El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), representado por la fórmula $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, es un compuesto útil como producto intermedio para la producción de diversos tipos de fluorocarbonos, y también como componente monomérico de diversos tipos de polímeros.

15 Un procedimiento conocido para la preparación de HCFC-1233xf comprende la reacción de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase gaseosa en presencia de un catalizador. Por ejemplo, la referencia de patente (PTL) 1, que se indica a continuación, da a conocer un procedimiento que comprende la fluoración del 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa, $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$) en fase gaseosa en presencia de un catalizador a base de cromo. La referencia de patente 2, que se indica a continuación, también describe un procedimiento que comprende la fluoración del 1,1,2,3-tetracloropropeno en fase gaseosa utilizando un catalizador a base de cromo. Además, la referencia de patente 3 describe el hecho de que el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa), el 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), el 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf), etc., pueden fluorarse en presencia de un estabilizador para minimizar el deterioro del catalizador.

25 Sin embargo, los procesos descritos en la bibliografía anterior presentan diversas desventajas. Por ejemplo, resulta necesario mejorar más el rendimiento de HCFC-1233xf, la utilización de un catalizador resulta costosa y la reacción genera muchos productos además del producto deseado, el HCFC-1233xf, lo que da lugar a una selectividad insatisfactoria. Además, dado que la actividad catalítica tiende a disminuir a medida que la reacción avanza, se han llevado a cabo muchos intentos de utilizar un estabilizador con el propósito de minimizar la desactivación del catalizador.

La referencia de patente 4 da a conocer un procedimiento que comprende la reacción de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) con fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase líquida en presencia de un catalizador de antimonio halogenado. Sin embargo, este proceso resulta inadecuado para la producción industrial, ya que manipular el catalizador es difícil, el proceso no resulta rentable debido a la corrosión del reactor, la necesidad de tratar los residuos, etc., y controlar el proceso es problemático. La referencia de patente 5 describe el hecho de que el HCFC-1233xf se puede preparar por reacción de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) con fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase líquida y en ausencia de catalizador. Sin embargo, este proceso resulta inadecuado para la producción a escala industrial, ya que es necesario un tiempo de reacción más prolongado debido a la baja velocidad de reacción, una cantidad enorme de HF, condiciones estrictas de reacción a alta presión, etc.

Tal como se ha descrito anteriormente, todavía no se ha establecido ningún procedimiento por el que el HCFC-1233xf se prepare de forma sencilla y económica con un rendimiento elevado.

45 Listado de citas

Bibliografía de patentes

PTL 1: WO 2007/079431 A2

PTL 2: WO 2008/054781 A1

PTL 3: WO 2009/015317 A1

PTL 4: US 2009/0030247 A1

PTL 5: WO 2009/003084 A1

Características de la invención**Problema técnico**

La presente invención se ha alcanzado considerando el actual estado de la técnica anterior. El objetivo principal de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento capaz de preparar eficazmente 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), que pueda llevarse a cabo de forma fácil y económicamente ventajosa, y que resulte adecuado para la producción a escala industrial.

Solución al problema técnico

Los presentes inventores han llevado a cabo una exhaustiva investigación para alcanzar dicho objetivo. De resultados de ello, los presentes inventores han alcanzado lo que se expone a continuación. Concretamente, un procedimiento en el que un compuesto cloropropano o cloropropeno, representado por una fórmula específica, se utiliza como material de partida y se somete a una reacción con fluoruro de hidrógeno con calentamiento en fase gaseosa y en ausencia de catalizador, a fin de preparar el producto deseado, el HCFC-1233xf, con un rendimiento elevado, en una única etapa de reacción y con un tiempo de reacción relativamente breve, a la vez que se eliminan las desventajas de los procesos de preparación de HCFC-1233xf conocidos. De este modo, el procedimiento permite una producción eficaz a escala industrial. La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta los descubrimientos anteriores.

Específicamente, la presente invención da a conocer un procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, tal como se describe resumidamente a continuación.

1. Un procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que comprende someter, en ausencia de catalizador, por lo menos, un compuesto que contiene cloro seleccionado dentro del grupo que comprende el cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada X es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F; el cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que cada Y es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F; el cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada Z es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F, a una reacción con fluoruro de hidrógeno con calentamiento en fase gaseosa a una temperatura de 350-450°C.

2. El procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno según el punto 1, en el que el compuesto que contiene cloro que se utiliza como material de partida es, por lo menos, un compuesto seleccionado dentro del grupo que comprende el 1,1,1,2,3-pentacloropropano, el 2,3,3,3-tetracloropropeno y el 1,1,2,3-tetracloropropeno.

3. El procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno según el punto 1 o 2, en el que el fluoruro de hidrógeno se utiliza en una cantidad comprendida entre 5 moles y 30 moles con respecto a 1 mol del compuesto que contiene cloro como material de partida, y en el que la reacción se lleva a cabo a 350-450°C.

4. Un procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que, tras la preparación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno mediante el procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, comprende una etapa de reciclaje, por lo menos, de un compuesto que contiene cloro contenido en un producto obtenido durante la preparación y seleccionado dentro del grupo que comprende el cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada X es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F; el cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que cada Y es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F; y el cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada Z es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F, como compuesto de partida.

A continuación se describe con mayor detalle el procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno según la presente invención.

(1) Compuesto de partida

En la presente invención, por lo menos, un compuesto que contiene cloro seleccionado dentro del grupo que comprende el cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada X es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F; el cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que cada Y es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F; el cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada Z es idéntico o distinto y cada uno de ellos representa Cl o F, se utiliza como compuesto de partida. Al someter el compuesto que contiene cloro utilizado como material de partida a una reacción con fluoruro de hidrógeno en las condiciones mencionadas a continuación, se puede preparar el producto deseado, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), en una sola etapa de reacción y con un rendimiento elevado.

De los compuestos de partida mencionados anteriormente, entre los ejemplos específicos del cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ se incluyen el $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-240db, punto de ebullición 179°C (101 kPa (760 mmHg)) 51°C a 53°C (0,4 kPa (3 mmHg))), el $\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-241db, punto de ebullición 157°C) o el $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc, punto de ebullición 113°C a 114°C); entre los ejemplos específicos del cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ se incluyen el $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCC-1230xf, punto de ebullición 128°C), el $\text{CFCl}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1231xf, punto de ebullición 98,5°C a 99°C) o el $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1232xf, punto de ebullición 57°C a 58°C); y entre los ejemplos específicos del cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ se incluyen el $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-1230xa, punto de ebullición 138°C), el $\text{CFCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-1231xb) o el $\text{CF}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-1232xc).

De los compuestos de partida anteriores, el HCC=240db ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,1,2,3-pentacloropropano)), el HCC-1230xf ($\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2,3,3,3-tetracloropropeno)) y el HCC-1230xa ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,2,3-tetracloropropeno)) son particularmente ventajosos, ya que son económicos y fáciles de obtener.

- 5 En la presente invención, los compuestos de partida mencionados anteriormente se pueden utilizar solos o combinando dos o más de ellos.

(2) Método de reacción

- 10 El procedimiento de preparación según la presente invención comprende someter el compuesto de partida mencionado anteriormente a una reacción con fluoruro de hidrógeno con calentamiento en fase gaseosa y en ausencia de catalizador.

- 15 La reacción del compuesto de partida mencionado anteriormente con fluoruro de hidrógeno en las condiciones mencionadas anteriormente puede dar lugar a la preparación de un compuesto deseado, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf), en una sola etapa de reacción y con una elevada selectividad.

- En el procedimiento de preparación según la presente invención, es importante que el compuesto de partida mencionado anteriormente se someta a una reacción con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa. Aun así, el compuesto de partida puede encontrarse en fase líquida en el momento de su suministro, siempre y cuando se encuentre en fase gaseosa cuando se ponga en contacto con el fluoruro de hidrógeno en el intervalo de temperatura de reacción que se indica a continuación. Por ejemplo, cuando el compuesto de partida es líquido a temperatura normal y a presión normal, el mismo se evapora con un evaporador (región de evaporación) y a continuación se deja pasar a través de una región de precalentamiento hasta ser suministrado a una zona de mezclado, donde se pone en contacto con fluoruro de hidrógeno anhidro. Esto permite que la reacción se lleve a cabo en fase gaseosa. La reacción también se puede llevar a cabo suministrando el compuesto de partida en fase líquida a un reactor y evaporándolo cuando entra en una región de reacción para reaccionar con el fluoruro de hidrógeno. No existe ninguna limitación con respecto al método de evaporación del compuesto de partida en la región de reacción. El compuesto de partida se puede evaporar a fase gaseosa, por ejemplo, llenando un tubo de reacción con un material que presenta una excelente conductividad térmica, no ejerce ninguna actividad catalítica en la reacción según la presente invención y es estable al fluoruro de hidrógeno, tal como perlas de níquel, gránulos de Hastelloy o similares, a fin de homogeneizar la distribución de la temperatura dentro del tubo de reacción, calentando el tubo de reacción a una temperatura no menor que la temperatura de evaporación del compuesto de partida y suministrándole el compuesto de partida en fase líquida.

- Habitualmente, el fluoruro de hidrógeno se suministra al reactor en fase gaseosa con el compuesto de partida. Generalmente, la cantidad de fluoruro de hidrógeno es de 3 moles o más, preferentemente está comprendida entre 5 moles y 100 moles, y más preferentemente está comprendida entre 5 moles y 30 moles, por 1 mol del compuesto de partida. Este intervalo de cantidades puede mantener la tasa de conversión del compuesto de partida y la selectividad de HCFC-1233xf dentro de un intervalo deseable.

El material de partida mencionado anteriormente puede suministrarse al reactor tal cual o puede diluirse con un gas inerte, tal como nitrógeno, helio, argón o similar, antes de suministrarse al reactor.

- 45 No existe ninguna limitación con respecto a la forma del reactor utilizado en el procedimiento según la presente invención. Entre los ejemplos de reactores que pueden utilizarse se incluyen un reactor adiabático hueco o un reactor adiabático relleno con un metal o medio poroso o no poroso que mejore el estado de mezcla en fase gaseosa entre el fluoruro de hidrógeno y el material de partida. También se puede utilizar un reactor multitubular, en el que se utiliza un medio transmisor de calor para enfriar el reactor y para homogeneizar la distribución de temperaturas dentro del mismo. Cuando se utiliza un reactor hueco, si se utiliza un tubo de reacción con un diámetro interior menor a fin de mejorar la eficiencia de la transferencia de calor, resulta preferible, por ejemplo, que la relación entre el caudal del material de partida y el diámetro interior del tubo de reacción se ajuste de tal modo que la velocidad lineal sea alta y el área de transferencia de calor sea grande.

- 55 Resulta preferido que el reactor esté constituido por un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como HASTELLOY®, INCONEL®, MONEL® e INCOLLOY®.

- En el procedimiento según la presente invención, la temperatura en el reactor está comprendida entre 350°C y 450°C. Si la temperatura es mayor que el límite superior de dicho intervalo de temperaturas, la selectividad de HCFC-1233xf se reduce indeseablemente y la corrosión del reactor tiende a acelerarse. Si la temperatura es menor que el límite inferior de dicho intervalo de temperaturas, la tasa de conversión del compuesto de partida se reduce indeseablemente. Si la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor de 450°C, puede generarse carburo y adherirse a la pared del tubo de reacción o al relleno, o depositarse sobre los mismos, lo que va obstruyendo gradualmente el interior del reactor. En este caso, el residuo de carburo del tubo de reacción se puede eliminar por combustión introduciendo oxígeno en el sistema de reacción junto con el compuesto de partida, o deteniendo la reacción una vez para permitir que pase oxígeno o aire a través del reactor.

No existe ninguna limitación con respecto a la presión durante la reacción, siempre que el compuesto de partida y el fluoruro de hidrógeno, mencionados anteriormente, estén presentes en fase gaseosa. La reacción se puede llevar a cabo a cualquier presión, es decir, a presión normal, a presión aumentada o a presión reducida. Específicamente, el procedimiento de preparación según la presente invención se puede llevar a cabo a presión reducida o a presión atmosférica (0,1 MPa), y también a presión aumentada, siempre y cuando el material de partida no pase a la fase líquida.

No existe ninguna limitación particular en cuanto al tiempo de reacción, pero el tiempo de contacto (o de residencia), que generalmente está determinado por V/F_0 , puede ajustarse a un intervalo comprendido entre 0,1 s y 100 s, preferentemente entre aproximadamente 1 s y aproximadamente 30 s. V/F_0 es la relación entre el volumen de reacción V (cm³) en fase gaseosa, es decir, el volumen del espacio de reacción, y el caudal total F_0 (caudal a 0°C, 0,1 MPa: cm³/s) de los gases de partida (compuesto de partida, fluoruro de hidrógeno y un gas inerte) introducidos en el sistema de reacción.

En las condiciones de reacción anteriores, puede obtenerse un producto de reacción que comprende CF₃CCl=CH₂ (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, HCFC-1233xf) a la salida del reactor. El HCFC-1233xf se puede recolectar tras ser purificado por destilación u otro método. El producto recogido se puede utilizar para un determinado propósito tal cual se encuentra o puede convertirse en otro compuesto.

En el procedimiento de producción según la presente invención, el producto de reacción contiene, además de HCFC-1233xf, CCl₂=CClCH₂Cl (HCC-1230xa), CCl₃CCl=CH₂ (HCC-1230xf), CFCl₂CHClCH₂Cl (HCFC-241db), CFCl₂CCl=CH₂ (HCFC-1231xf), CF₂ClCHClCH₂Cl (HCFC-242dc), CF₂ClCCl=CH₂ (HCFC-1232xf) y compuestos similares. Estos compuestos se producen como precursores del HCFC-1233xf en función del tipo de material de partida utilizado y de las condiciones de reacción aplicadas, y todos pueden utilizarse como material de partida en el procedimiento de preparación según la presente invención.

En el procedimiento de producción según la presente invención, después de aislar y recoger el HCFC-1233xf, los precursores anteriores, contenidos en el producto de reacción, y los materiales de partida sin reaccionar, es decir, los compuestos que contienen cloro, representados por las fórmulas (1), (2) y (3), pueden ser devueltos al reactor para que puedan reciclarse y reutilizarse como materiales de partida. Tal como se ha descrito anteriormente, mediante el reciclaje de los precursores del HCFC-1233xf y los materiales de partida sin reaccionar, incluso si la tasa de conversión de los materiales de partida es baja, puede mantenerse una productividad elevada.

Efectos ventajosos de la invención

Según el procedimiento de la presente invención, se puede preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf) en una reacción de una sola etapa con un rendimiento significativamente elevado y con un tiempo de contacto relativamente breve utilizando un compuesto que contiene cloro representado por una fórmula específica como material de partida.

Además, el procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo en condiciones suaves, es decir, a presión normal, a presión reducida o similares, y utiliza una reacción en fase gaseosa que resulta adecuada para una preparación en régimen continuo.

Además, el procedimiento según la presente invención elimina los defectos que se producen en los procesos de preparación conocidos, que utilizan catalizadores. El producto deseado, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, se puede obtener con una mayor selectividad.

Tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento según la presente invención es muy ventajoso para la aplicación industrial de la preparación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf).

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un esquema del reactor utilizado en los ejemplos 1 a 6.

La figura 2 muestra un esquema del reactor utilizado en los ejemplos 7 a 14.

Descripción de las formas de realización

A continuación, la presente invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos de producción de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), 1,1,2,3-tetracloropropano (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropano (HCC-1230xf), que se utilizan como materiales de partida, y haciendo referencia a los ejemplos de la presente invención.

Ejemplo de producción 1

Se preparó 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) llevando a cabo las siguientes etapas (1) a (3) secuencialmente.

(1) Etapa de preparación de 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb)

Se cargó un autoclave de 1.000 ml, equipado con un termómetro, un conducto de vacío, un conducto de purga de nitrógeno, un conducto de alimentación, un indicador y una válvula de liberación de presión, con 9,72 g (171 mmol) de hierro dulce en polvo, 48 g (260 mmol) de fosfato de trietilo, 200 mg de cloruro férrico y 810 g (5,26 mol) de tetracloruro de carbono, y se purgó 5 veces con nitrógeno y una vez con etileno. A continuación, el autoclave se evacuó y se cargó con etileno, con agitación, a una presión manométrica de 0,4 MPa. Cuando el autoclave se calentó a 110°C, se inició la reacción y la temperatura interna se aumentó a 134°C, mientras que la presión se redujo de 0,8 MPa a 0,25 MPa. La presión de etileno se mantuvo a 0,8 MPa y la agitación se llevó a cabo a una temperatura interna de 120°C durante 9 horas. A continuación, se inyectaron 24 g (130 mmol) de fosfato de trietilo en el autoclave y la reacción se dejó proseguir a 120°C durante 7 horas.

Tras completarse la reacción, el producto bruto se analizó por cromatografía de gases y con ello se confirmó que el tetracloruro de carbono se había consumido por completo. El producto bruto se lavó dos veces con agua en un volumen 3 veces mayor que el de producto bruto, y la capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, obteniéndose HCC-250fb con una pureza del 79,8% determinada por cromatografía de gases. El subproducto era un oligómero en el que se había adicionado HCl al etileno.

El producto bruto obtenido se destiló a presión reducida (10 mmHg) y se recogió una fracción a una temperatura comprendida entre 70°C y 74°C, obteniéndose 814 g de HCC-250fb con una pureza del 98% o mayor (4,94 mol, rendimiento: 91%).

(2) Etapa de preparación de 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za) y 3,3,3-tricloropropeno (HCC-1240zf)

Se cargó un matraz de 1.000 ml de cuatro bocas, equipado con un termómetro y un tubo condensador, con 540 g (3,0 mol) del HCC-250fb obtenido en la etapa (1) anterior, 630 g de solución acuosa de KOH al 40% y 10 g de catalizador de transferencia de fase (Aliquat 336). La reacción se dejó proseguir con agitación a 80°C en un baño de aceite durante 3 horas. Tras completarse la reacción, el producto resultante se enfrió y se destiló a presión reducida (de 10 a 20 mmHg) y se recogió una fracción a una temperatura comprendida entre 67,7°C y 81,9°C, obteniéndose 390 g de una mezcla de HCC-1240zf y HCC-1240za (HCC-1240zf:HCC-1240za = 62:38 (2,68 mol, rendimiento: 89,3%)).

(3) Etapa de preparación de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db)

Se cargó un matraz de 500 ml, equipado con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión, un agitador magnético y dos conectores de gas, con 265 g de la mezcla de 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za) y 3,3,3-tricloropropeno (HCC-1240zf) obtenida en la etapa (2) anterior, que se dejó enfriar a 0°C en un baño de hielo. El contenido se agitó con irradiación de luz ultravioleta y se introdujo cloro gaseoso, a un caudal comprendido entre 20 ml/min y 120 ml/min y a través de uno de los conectores de gas, a la zona situada por encima de la superficie líquida del contenido. Se extrajeron intermitentemente muestras de la mezcla de reacción, que se analizaron por cromatografía de gases a fin de medir el grado de cloración. Al cabo de tres horas, el tricloropropeno se había consumido totalmente y se obtuvieron 370 g de producto. El producto bruto obtenido se destiló a presión reducida (0,4 kPa (3 mmHg)) y se recogió una fracción a una temperatura comprendida entre 51°C y 53°C, obteniéndose 330 g de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con una pureza del 99,6%.

Ejemplo de producción 2

Se llevó a cabo el siguiente procedimiento para preparar una mezcla de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf).

Procedimiento de preparación de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf)

Se cargó un matraz de 1.000 ml de cuatro bocas, equipado con un termómetro y un tubo condensador, con 330 g (1,52 mol) del 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) obtenido en la etapa (3) del ejemplo de producción 1, 310 g de solución acuosa de KOH al 40% y 6 g de catalizador de transferencia de fase (Aliquat 336). La reacción se dejó proseguir con agitación a 80°C en un baño de aceite durante 3 horas. Tras completarse la reacción, el producto resultante se enfrió y se destiló a presión reducida (0,1 kPa (1 mmHg)) y se recogió una fracción a una temperatura comprendida entre 20°C y 22°C, obteniéndose 259 g de una mezcla de HCC-1230xa y HCC-1230xf (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62 (1,44 mol, rendimiento: 94,8%)) con una pureza del 99,9%.

Ejemplo 1

Se rellenó un reactor tubular hecho de HASTELLOY®, con un diámetro interior de 10 mm y una longitud de 82 cm, con 94,5 g de perlas de níquel (forma cilíndrica, diámetro: 2 mm; altura: 2 mm) inactivas en la reacción. La longitud del empaquetamiento de perlas de níquel era de 23 cm y el volumen muerto de este lecho empaquetado de perlas de níquel era de 6,9 cm³. Se introdujo un tubo de inserción dentro del tubo de reacción a través de su parte superior para medir la temperatura dentro del tubo de reacción, incluido el lecho empaquetado de perlas de níquel. La figura 1 muestra un esquema del reactor. El tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y a una temperatura de 400°C, y se introdujo de forma continua fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en el reactor a razón de 120 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) a lo largo de 0,5 horas. A continuación, sin dejar de suministrar HF, se suministró de forma continua 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a una velocidad de 6,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa), añadiendo 1,1,1,2,3-pentacloropropano en fase líquida gota a gota desde la parte superior del tubo de reacción, y la temperatura interior del lecho empaquetado de perlas de níquel se mantuvo a 400°C para iniciar la reacción. En este proceso, la temperatura del lecho empaquetado de perlas de níquel es muy superior al punto de ebullición del 1,1,1,2,3-pentacloropropano (179°C (101kPa (760 mmHg))); por consiguiente, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano se encuentra en fase gaseosa cuando pasa a través del lecho empaquetado de perlas de níquel.

Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a 80 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La temperatura interior del lecho empaquetado de perlas de níquel se midió en tres puntos a intervalos regulares entre el lado de entrada y el lado de salida del tubo de reacción; de este modo, se determinó la temperatura media como temperatura de reacción. La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 20. Se calculó un tiempo de contacto (o de residencia) (V/F₀) de 3,3 s a partir del volumen muerto (V) del lecho empaquetado de perlas de níquel y el caudal total (F₀) de reactante. La temperatura interior del tubo de reacción en el punto situado 5 cm por encima de la superficie superior del lecho empaquetado de perlas de níquel fue de aproximadamente 375°C, y la temperatura interna en el punto situado 15 cm por debajo de la superficie inferior del lecho empaquetado fue de aproximadamente 365°C. Por consiguiente, se consideró que el volumen muerto, de aproximadamente 15 cm³, que es el volumen correspondiente a una longitud de 20 cm en la que las perlas de níquel se encuentran sin empaquetar, también estaba incluido en el campo de reacción, además del volumen del lecho empaquetado de perlas de níquel. A partir de esta consideración, se recalculó el tiempo de contacto (o de residencia) (V/F₀). El resultado fue un V/F₀ de 10,4 s. El tiempo de contacto (o de residencia) (V/F₀) se calculó del mismo modo que anteriormente en los demás ejemplos.

El flujo de salida del reactor, obtenido 3 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases. Entre los productos de reacción, se cuantificaron los productos de punto de ebullición elevado, con un punto de ebullición de 50°C o mayor, del modo que se describe a continuación. Específicamente, el HCFC-141b, en el que se había disuelto una cantidad predeterminada de percloroetileno como sustancia de patrón interno, se mezcló con agua con hielo a fin de someterlo preliminarmente a separación de líquidos. El componente obtenido a la salida del reactor se burbujó en la capa de HCFC-141b durante un período predeterminado, de modo que se extrajo una sustancia orgánica en la capa de HCFC-141b y el contenido de ácido del fluoruro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno se disolvió en la capa de agua con hielo.

El líquido de extracción se calentó a 20°C y la capa de HCFC-141b se analizó por cromatografía de gases (FID). Como columna se utilizó una columna capilar DB-1 (60 m). Teniendo en cuenta el coeficiente para la cromatografía de gases, se convirtió la cantidad de cada producto obtenido en una razón molar, a partir de la relación entre la zona detectada de cada uno de los productos obtenidos y la zona detectada del percloroetileno, que era la sustancia de patrón interno.

Comparativamente, se cuantificaron productos de punto de ebullición bajo, con un punto de ebullición de 50°C o menor, del modo descrito a continuación. Específicamente, se acoplaron dos columnas de lavado conectadas en serie y llenas de agua a la salida del reactor y se sumergieron en un baño de agua para calentarlas preliminarmente a 60°C. A continuación, el flujo de salida del reactor se introdujo en las columnas de lavado a fin de llevar a cabo un burbujeo para lavar el contenido de ácido. Luego, el componente gaseoso, que se había deshidratado a través de un tubo de CaCl₂, se recogió y se analizó por cromatografía de gases (FID). En este momento se introdujo una cantidad predeterminada de HFC-32, como sustancia de patrón interno, desde el lado de salida del reactor, junto con el flujo de salida del reactor, en las columnas de lavado. Como columna se utilizó una columna capilar GS-GASPRO (60 m). Teniendo en cuenta el coeficiente para la cromatografía de gases, se convirtió la cantidad de cada producto obtenido en una razón molar, a partir de la relación entre la zona detectada de cada uno de los productos obtenidos y la zona detectada del HFC-32, que era la sustancia de patrón interno. Los componentes a la salida del reactor se cuantificaron del modo descrito anteriormente. La tabla 1 muestra los resultados.

Los productos obtenidos en este ejemplo se indican a continuación.

Entre los siete compuestos siguientes, los compuestos que no son el HCFC-1233xf son precursores del HCFC-1233xf, que pueden reciclarse y reutilizarse como material de partida y, por consiguiente, se consideran sustancias útiles.

5 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-1230xa)

$\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCC-1230xf)

$\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-241db)

10

$\text{CFCl}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1231xf)

$\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc)

15

$\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1232xf)

$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233xf)

Los siguientes compuestos se consideran impurezas producidas en la reacción.

20

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (HFC-1243zf)

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (HCFC-1233zd)

25

$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ (HCFC-1223xd)

Ejemplo 2

30

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque la cantidad de perlas de níquel empaquetadas se cambió a 126 g. La longitud del lecho empaquetado de perlas de níquel fue de 30,5 cm y el V/F_0 calculado fue de 11,2 s. La tabla 1 muestra los resultados del análisis con respecto al producto obtenido 3 horas después del inicio de la reacción (ejemplo 2-1), y 27 horas después del inicio de la reacción (ejemplo 2-2).

Ejemplo 3

35

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de reacción se cambió a 375°C. La tabla 1 muestra los resultados del análisis con respecto al producto obtenido 3 horas después del inicio de la reacción.

40

Ejemplo 4

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque el caudal de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro suministrado se cambió a 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa). La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano fue de 10, y el V/F_0 calculado fue de 19,4 s. La tabla 1 muestra los resultados del análisis con respecto al producto obtenido 3 horas después del inicio de la reacción.

45

Ejemplo 5

50

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, excepto porque se utilizaron, como relleno empaquetado en el tubo de reacción, 31,5 g de gránulos de Hastelloy (espesor: 1 mm; longitud: 3 mm; anchura: 3 mm), constituidas por el mismo material que el del tubo de reacción, en lugar de perlas de níquel. La longitud del lecho empaquetado de gránulos de Hastelloy fue de 28 cm y el volumen muerto en dicho lecho empaquetado fue de 7,7 cm³; por consiguiente, el V/F_0 calculado fue de 10,8 s. La tabla 1 muestra los resultados del análisis con respecto al producto obtenido 2 horas después del inicio de la reacción.

55

Ejemplo 6

60

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 2, excepto porque el material de partida utilizado se cambió a una mezcla de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf) (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62, pureza: 99,9%). La tabla 1 muestra los resultados del análisis con respecto al producto obtenido 3 horas después del inicio de la reacción.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2-1	Ej. 2-2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Temperatura de reacción (°C)	400	401	401	375	400	400	400
Razón molar	20	20	20	20	10	20	20
V/F ₀ (s)	10,4	11,2	11,2	10,4	19,4	10,8	11,2
Tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción (h)	3	3	27	3	3	2	3
Tasa de conversión del material de partida (%)	100	100	100	100	100	100	100
Selectividad de material útil (%)							
HCC-1230xa	0	0	0	2,8	0,6	0	0
HCC-1230xf	0	0	0	0,0	0	0	0
HCFC-241db	0	0	0	4,1	1,3	0,1	0
HCFC-1231xf	0	0	0	1,0	0,4	0	0
HCFC-242dc	6,7	2,4	2,6	28,7	19,7	9,3	3,7
HCFC-1232xf	0,1	0	0	0,7	2,0	0,8	0,2
HCFC-1233xf	91,8	96,3	95,9	61,6	73,4	88,6	94,8
Selectividad de impurezas (%)							
HFC-1243zf	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,3	0,3
HCFC-1233zd	0,5	0,4	0,5	0,4	0,9	0,4	0,4
HCFC-1223xd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Otros	0,5	0,5	0,6	0,4	1,0	0,4	0,5

Ejemplo 7

5

La figura 2 muestra un esquema del reactor utilizado en el ejemplo 7. El reactor mostrado en la figura 2 comprende un conducto para precalentar y suministrar fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase gaseosa; un evaporador y un conducto de precalentamiento para el compuesto de partida; una región de mezclado para mezclar el compuesto de partida con fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase gaseosa; un conducto de precalentamiento para calentar la mezcla de compuesto de partida y fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en la región comprendida entre la región de mezclado y la entrada de un tubo de reacción; el tubo de reacción; y un horno de mufla. El reactor (tubo de reacción) se colocó enteramente dentro del horno de mufla a fin de mantener la temperatura de reacción casi uniforme. El tubo de reacción no se rellenó en absoluto y se utilizó como un tubo de reacción hueco.

10

15

En el reactor del ejemplo 7, se utilizó un tubo de INCONEL® 600, con un diámetro exterior de 0,32 cm (1/8 pulgadas) (espesor de pared: 0,7 mm) y una longitud de 10,4 m, como tubo de reacción; se utilizaron tubos de HASTELLOY® 22 (diámetro exterior: 1/8 pulgadas) en una región de unión entre el tubo de reacción y la zona de mezclado, y como conducto de salida de reacción que se prolonga desde el tubo de reacción; y se utilizó una junta de MONEL® para la unión. El volumen del tubo de reacción fue de 25,7 cm³. Dentro del horno de mufla, el volumen de la región de unión distinta de la del tubo de reacción era pequeño y no se consideró como volumen de reacción; Por consiguiente, se determinó que el volumen de reacción (V), es decir, el volumen del espacio de reacción, fue de 25,7 cm³. Lo mismo se aplica a los ejemplos 8 a 14.

20

25

El tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 15 horas. Manteniendo el suministro de nitrógeno, se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro de forma continua al reactor a razón de 128 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. A continuación, manteniendo el suministro de HF, se suministró 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) en fase gaseosa de forma continua a razón de 6,4 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa), y la cantidad de nitrógeno suministrado se cambió a 6,4 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa); con ello, se inició una reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,02 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La temperatura de la pared exterior del tubo de reacción se midió en 5 puntos en total, situados a intervalos regulares entre el lado de entrada y el lado de salida del reactor, y la temperatura media se consideró como la temperatura de reacción. En los ejemplos siguientes se llevó a cabo la misma medida para determinar la temperatura de reacción.

30

35

40

La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 20. Se calculó un tiempo de contacto (o de residencia) (V/F₀) de 10,9 s a partir del volumen de reacción (V) y del caudal total (F₀) de gas suministrado al reactor. En los ejemplos siguientes, el tiempo de residencia (V/F₀) se calculó de la misma manera que anteriormente.

El flujo de salida del reactor, obtenido 3 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases.

Entre los productos de reacción, los productos de punto de ebullición elevado, con un punto de ebullición de aproximadamente 50°C o mayor, se cuantificaron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque el líquido para extraer la sustancia orgánica se cambió de HCFC-141b a HCFC-225 (225ca:225cb = 43:57) y porque la columna utilizada en la cromatografía de gases (FID) se cambió de una columna DB-1 (60 m) a una columna DB-624 (60 m). Los productos de punto de ebullición bajo, con un punto de ebullición de 50°C o menor, se cuantificaron de la misma manera que en el ejemplo 1. En los ejemplos 8 a 14, la cuantificación se llevó a cabo con el mismo proceso analítico descrito anteriormente.

En la tabla 2 se indican las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

Ejemplo 8

Se preparó el mismo reactor que en el ejemplo 7, excepto porque el tubo de reacción se cambió a un tubo de INCONEL® 600, con un diámetro exterior de 0,64 cm (1/4 pulgadas) (espesor de pared: 1,0 mm) y una longitud de 164 cm. El volumen del tubo de reacción fue de 24,4 cm³ y se consideró como volumen de reacción (V).

En este reactor, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 15 horas. A continuación se detuvo el suministro de nitrógeno y se suministraron al reactor de forma continua fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a 10,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa durante 10 horas. A continuación, se detuvo el suministro de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro y 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y se volvió a suministrar nitrógeno a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) a fin de reducir la temperatura en el horno de mufla. Tras reducir la temperatura del reactor a temperatura ambiente, se prosiguió el suministro de nitrógeno durante otras 10 horas.

A continuación, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. Manteniendo el suministro de nitrógeno, se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro de forma continua al reactor a razón de 140 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. A continuación, manteniendo el suministro de HF, se suministró 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) en fase gaseosa a razón de 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y la cantidad de nitrógeno suministrado se cambió a 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa); con ello, se inició la reacción. Dicha reacción se prosiguió mientras se mantuvieron las condiciones de reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,01 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 20, y el tiempo de residencia (V/F₀) fue de 9,5 s. Se llevó a cabo un análisis por cromatografía de gases del flujo de salida del reactor, obtenido 15 horas después del inicio de la reacción (ejemplo 8-1), 78 horas después del inicio de la reacción (ejemplo 8-2) y 152 horas después del inicio de la reacción (ejemplo 8-3). En la tabla 2 se indican cada una de las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

Ejemplo 9

Se preparó el mismo reactor que en el ejemplo 7 utilizando 5,2 m del tubo de reacción utilizado durante 12 horas en el experimento del ejemplo 7. El volumen del tubo de reacción fue de 12,8 cm³ y se consideró como el volumen de reacción (V). En este reactor, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 3 horas. Manteniendo el suministro de nitrógeno, se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro de forma continua al reactor a razón de 105 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. A continuación, manteniendo el suministro de HF, se suministró 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa y se detuvo el suministro de nitrógeno; con ello, se inició la reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,02 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 15, y el tiempo de residencia (V/F₀) fue de 6,9 s.

El flujo de salida del reactor, obtenido 5 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 2 se indican cada una de las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

Ejemplo 10

Se preparó el mismo reactor que en el ejemplo 7 utilizando, como tubo de reacción, un tubo de INCONEL® 600, con un diámetro exterior de 1,27 cm (1/2 pulgadas) (espesor de pared: 1,24 mm) y una longitud de 120 cm. El volumen del tubo de reacción fue de 99,5 cm³ y se consideró como volumen de reacción (V).

En este reactor, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 20 horas. A continuación se detuvo el suministro de nitrógeno y se suministraron al reactor de forma continua fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a 10,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa durante 20 horas. A continuación, se detuvo el suministro de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro y 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y se volvió a suministrar nitrógeno a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) a fin de reducir la temperatura en el horno de mufla. Tras reducir la temperatura a temperatura ambiente, se prosiguió el suministro de nitrógeno durante otras 24 horas.

A continuación, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 3 horas. Manteniendo el suministro de nitrógeno, se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro de forma continua al reactor a razón de 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. A continuación, manteniendo el suministro de HF, se suministró 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) en fase gaseosa a razón de 10,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y la cantidad de nitrógeno suministrado se cambió a 10,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa); con ello, se inició la reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,0 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 80 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 20, y el tiempo de residencia (V/F₀) fue de 27,1 s. El flujo de salida del reactor, obtenido 7,5 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 2 se indican cada una de las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

Ejemplo 11

Se preparó el mismo reactor que en el ejemplo 7 utilizando, como tubo de reacción, un tubo de HASTELLOY® 22, con un diámetro exterior de 0,64 cm (1/4 pulgadas) (espesor de pared: 1,0 mm) y una longitud de 124 cm. El volumen del tubo de reacción fue de 18,4 cm³ y se consideró como volumen de reacción (V).

En este reactor, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 15 horas. A continuación, la temperatura en el horno de mufla se aumentó a 450°C, se detuvo el suministro de nitrógeno y se suministraron al reactor de forma continua fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a 10,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa durante 10 horas. A continuación, se detuvo el suministro de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro y 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y se volvió a suministrar nitrógeno a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) a fin de reducir la temperatura en el horno de mufla. Tras reducir la temperatura a temperatura ambiente, se prosiguió el suministro de nitrógeno durante otras 20 horas.

A continuación, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. Manteniendo el suministro de nitrógeno, se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro de forma continua al reactor a razón de 140 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. A continuación, manteniendo el suministro de HF, se suministró 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa y se detuvo el suministro de nitrógeno; con ello, se inició la reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,01 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 20, y el tiempo de residencia (V/F₀) fue de 7,5 s. El flujo de salida del reactor, obtenido 3 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases.

En la tabla 2 se indican cada una de las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

Ejemplo 12

(Fluoración de tetracloropropeno (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62))

- 5 Se preparó el mismo reactor que en el ejemplo 11 utilizando, como tubo de reacción, un tubo de INCONEL® 600, con un diámetro exterior de 0,64 cm (1/4 pulgadas) (espesor de pared: 1,0 mm) y una longitud de 124 cm. El volumen del tubo de reacción fue de 18,4 cm³ y se consideró como volumen de reacción (V).

10 En este reactor, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 15 horas. A continuación, la temperatura en el horno de mufla se cambió a 350°C, se detuvo el suministro de nitrógeno y se suministraron al reactor de forma continua fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y una mezcla de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf) (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62, pureza: 99,9%) a 10,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa durante 10 horas. A continuación, se detuvo el suministro de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro y la mezcla de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf), y se volvió a suministrar nitrógeno a 200 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) a fin de reducir la temperatura en el horno de mufla. Tras reducir la temperatura a temperatura ambiente, se prosiguió el suministro de nitrógeno durante otras 10 horas.

20 A continuación, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 320°C. Se suministró nitrógeno de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. Manteniendo el suministro de nitrógeno, se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro de forma continua al reactor a razón de 105 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 1 hora. A continuación, manteniendo el suministro de HF, se suministró la mezcla de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf) (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62, pureza: 99,9%) a 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa y se detuvo el suministro de nitrógeno; con ello, se inició la reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,01 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La razón molar de HF con respecto a la mezcla de tetracloropropeno (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62) (HF/(HCC-1230xa + HCC-1230xf)) fue de 15, y el tiempo de residencia (V/F₀) fue de 9,9 s. El flujo de salida del reactor, obtenido 5 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 2 se indican las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

Ejemplo 13

(Fluoración de tetracloropropeno (HCC-1230xa:HCC-1230xf = 38:62))

- 40 Se utilizó el mismo reactor que en el ejemplo 12 y la reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 12, excepto porque la temperatura de reacción se cambió a 355°C. La tabla 2 muestra los resultados del análisis con respecto al producto obtenido 5 horas después del inicio de la reacción.

Ejemplo 14

- 45 Se preparó el mismo reactor que en el ejemplo 7 utilizando, como tubo de reacción, un tubo de INCONEL® 600, con un diámetro exterior de 0,32 cm (1/8 pulgadas) (espesor de pared: 0,7 mm) y una longitud de 6,7 m. El volumen del tubo de reacción fue de 16,7 cm³ y se consideró como volumen de reacción (V).

50 En este reactor, el tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministró aire seco (N₂:O₂ = 79:21) de forma continua al reactor a razón de 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) durante 10 horas. A continuación, se detuvo el calentamiento del horno de mufla y el caudal de aire seco se cambió a 30 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa). El aire seco se dejó pasar a través del reactor durante 15 horas, hasta que la temperatura disminuyó a temperatura ambiente. A continuación, se detuvo el suministro de aire seco y se suministró nitrógeno a 100 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa). El tubo de reacción se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y el horno de mufla se mantuvo a una temperatura de 400°C. Se suministraron al reactor de forma continua fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro a 140 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db, pureza: 99,6%) a 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) en fase gaseosa, y el caudal de nitrógeno suministrado se cambió a 7,0 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa); con ello, se inició la reacción. La presión de reacción durante la reacción fue de 0,01 MPa (presión manométrica). Durante la reacción, se suministró nitrógeno (N₂) a razón de 60 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) desde el lado de salida del reactor, y el mismo se recogió junto con el producto de reacción. La razón molar de HF con respecto a 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HF/1,1,1,2,3-pentacloropropano) fue de 20, y el tiempo de residencia (V/F₀) fue de 7,5 s. El flujo de salida del reactor, obtenido 3 horas después del inicio de la reacción, se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 2 se indican cada una de las condiciones de reacción y los resultados del análisis.

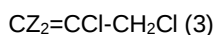
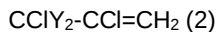
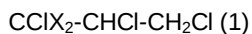
65

Tabla 2

	Ej. 7	Ej. 8-1	Ej. 8-2	Ej. 8-3	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Temperatura de reacción (°C)	401	402	403	403	364	404	405	321	355	402
Razón molar	20	20	20	20	15	20	20	15	15	20
V/F ₀ (s)	10,9	9,5	9,5	9,5	6,9	27,1	7,5	9,9	9,9	6,5
Tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción (h)	3	15	78	152	5	7,5	3	5	5	3
Tasa de conversión del material de partida (%)	100	99,9	100	100	100	100	100	100	100	100
Selectividad de material utilizable (%)										
HCC-1230xa	0	0,9	0	0,1	0	0,7	0,1	0	0	0
HCC-1230xf	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCFC-241db	0	3,2	0,1	0,1	0,3	1,1	0,3	0	0	0
HCFC-1231xf	0	0,9	0	0,0	0,1	0,4	0,4	1,1	0,4	0
HCFC-242dc	3,2	3,3	3,9	4,1	4,4	10,4	1,5	1,1	0,7	2,9
HCFC-1232xf	0,2	5,9	0,2	0,4	3,2	5,7	3,9	3,7	1,2	0,1
HCFC-1233xf	95,7	83,9	94,8	94,4	91,4	79,9	92,6	92,1	94,1	95,4
Selectividad de impurezas (%)										
HFC-1243zf	0,4	0,7	0,4	0,4	0,3	0,6	0,4	0,1	0,1	0,1
HCFC-1233zd	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0	0	0,1
HCFC-1223xd	0	0,2	0,1	0,1	0	0,2	0,1	0,3	0,4	0
Otros	0,3	0,6	0,3	0,2	0,2	0,7	0,5	1,6	3,1	1,4

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende hacer reaccionar, en ausencia de un catalizador, por lo menos un compuesto que contiene cloro seleccionado de entre el cloropropano de fórmula (1), el cloropropeno de fórmula (2) y el cloropropeno de fórmula (3):



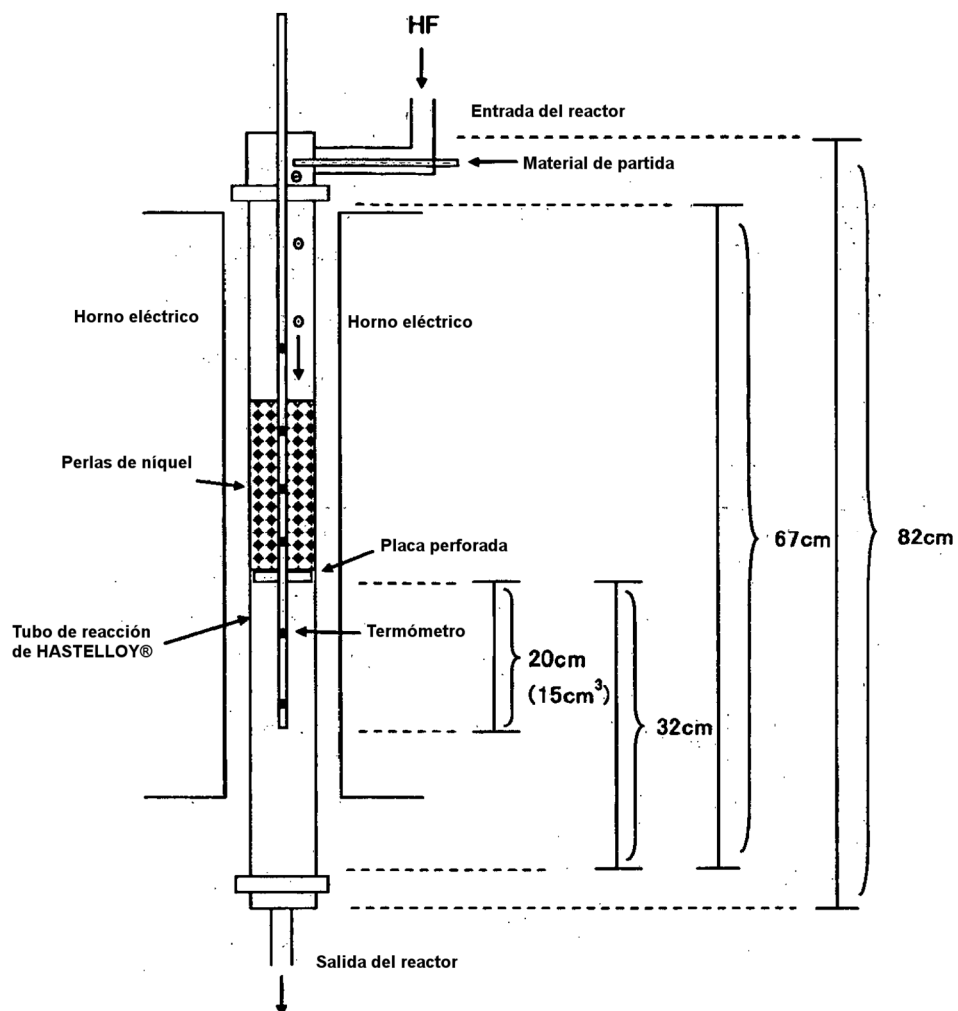
en las que cada X, Y y Z son, cada una independientemente, Cl o F, con HF bajo calentamiento en una fase gaseosa a una temperatura de 350 a 450°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene cloro que se utiliza como material de partida es por lo menos un compuesto seleccionado de entre 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 2,3,3,3-tetracloropropeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el HF se utiliza en una cantidad de 5 a 30 mol por 1 mol del compuesto que contiene cloro utilizado como un material de partida.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además la etapa subsiguiente de reciclar por lo menos un compuesto que contiene cloro contenido en un producto obtenido durante la preparación y seleccionado de entre los compuestos de fórmulas (1)-(3) como se han definido en la reivindicación 1 como un compuesto de partida.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

