

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 244**

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: **27.10.2011 E 11802160 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2632882**

54 Título: **Procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

27.10.2010 US 407158 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.11.2015

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:

**TAKAHASHI, KAZUHIRO;
KOMATSU, YUZO y
UEDA, AKINORI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 551 244 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 producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 **Campo técnico**

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

10 **Técnica anterior**

10 Los refrigerantes alternativos, tales como el HFC-125 (C₂H₅F₅) y el HFC-32 (CH₂F₂), han sido muy utilizados como importantes sustitutos para los CFC, HCFC, etc., que provocan el agotamiento de la capa de ozono. Sin embargo, estos refrigerantes alternativos son sustancias que contribuyen fuertemente al calentamiento global, lo que genera la preocupación de que la difusión de los mismos haría aumentar el calentamiento global. Como medida preventiva, 15 estos refrigerantes se recuperan tras su utilización. Sin embargo, su completa recuperación no es posible. Además, no se puede ignorar la difusión de estos refrigerantes a consecuencia de fugas, etc. También se ha investigado la utilización de CO₂ o sustancias a base de hidrocarburos como refrigerantes alternativos. Sin embargo, dado que los refrigerantes de CO₂ tienen una eficiencia baja y los dispositivos que utilizan este tipo de refrigerantes son inevitablemente grandes, los refrigerantes de CO₂ presentan muchos problemas en cuanto a la reducción global de 20 las emisiones de gases de efecto invernadero, incluyendo la energía que se consume. Además, las sustancias a base de hidrocarburos plantean problemas de seguridad debido a su elevada inflamabilidad.

25 Recientemente, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf, CF₃CF=CH₂), que es un HFC olefínico con un potencial de calentamiento global bajo, ha llamado la atención como material para resolver los problemas anteriores. Se espera que el HFO-1234yf, utilizado solo o combinado con otras sustancias, tales como hidrofluorocarbonos, hidrofluoroolefinas e hidroclofluoroolefinas, sea útil como refrigerante y, además, como agente de expansión, propelente, agente de extinción o similares.

30 Se han dado a conocer algunos procesos para la producción de HFO-1234yf. En la mayoría de dichos procesos, un hidrohalepropano, tal como un hidroclopropano, o un hidrohalepropeno, tal como un hidroclopropropeno, utilizado como material de partida, se somete a fluoración con fluoruro de hidrógeno para preparar, finalmente, HFO-1234yf.

35 Por ejemplo, la referencia de patente 1, indicada a continuación, da a conocer un procedimiento en el que se produce HFO-1234yf a través de un hidroclofluoroalcano o un hidroclofluoroalqueno, sometiendo un haloalcano o un haloalqueno, como material de partida, a fluoración con HF, deshidrocloración, etc.

40 La referencia de patente 2, indicada a continuación, da a conocer un procedimiento en el que se produce HFO-1234yf a través de un hidroclofluoroalcano, un hidroclofluoroalqueno, etc., sometiendo un hidroclopropano, un hidroclofluoroalcano, etc., como material de partida, a fluoración con HF en presencia de un catalizador.

45 Por otro lado, la referencia de patente 3, indicada a continuación, da a conocer un proceso de integración para preparar HFO-1234yf utilizando 1,1,1,2,3-pentacloroalcano (HCC-240db) como material de partida, en el que se somete el material de partida a fluoración con HF a fin de obtener HCFO-1233xf, y a continuación se añade HF al HCFO-1233xf obtenido a fin de producir HCFC-244bb, seguido de deshidrocloración.

50 Todos estos procesos utilizan un hidroclofluoroalcano como material de partida para preparar HFO-1234yf por un proceso de reacción multietapa. Sin embargo, todos ellos presentan un problema de aumento de los costes debido a la utilización de un catalizador y, además, tienen la desventaja de que muestran una selectividad insuficiente derivada de la formación de muchos productos distintos del deseado, es decir, el HFO-1234yf. Además, la utilización de una sustancia altamente clorada como material de partida plantea como problema adicional el hecho de que es probable que la actividad del catalizador se deteriore a medida que avanza la reacción.

Listado de citas55 Referencias de patente

PTL 1: WO2007/079431

PTL 2: WO2008/054781

PTL 3: Publicación de patente japonesa sin examinar 2009-227675

60 La referencia de patente 4 (documento WO 2009/003084 A1) da a conocer un procedimiento para la síntesis de hidroclofluoroolefinas (HCFO) y/o hidrofluoroolefinas (HFO). El procedimiento dado a conocer en la referencia de patente 4 se basa en las etapas de fluoración no catalítica en fase líquida de hidroclopropropenos para formar hidroclofluoroalcanos y/o hidrofluoroalcanos, seguida de fluoración no catalítica en fase gaseosa de los hidroclofluoroalcanos para formar hidrofluoroalcanos.

65

La referencia de patente 5 (documento EP 2 103 587 A2) da a conocer un procedimiento para producir compuestos orgánicos fluorados, tales como 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (HFO-1234yf) a partir de un hidrocarburo clorado o una olefina clorada. El procedimiento dado a conocer en la referencia de patente 5 incluye tres etapas de reacción separadas.

La referencia de patente 6 (documento WO 2009/140563 A1) da a conocer un procedimiento para la producción de HFO-1234yf a partir de tetracloropropeno, que comprende la utilización de un solo reactor o de un sistema de reactores para llevar a cabo dos etapas de reacción diferentes, concretamente la fluoración de tetracloropropeno para producir HFO-1233xf y la deshidrocloración de HCFC-244bb para producir HFO-1234yf.

La referencia de patente 7 (documento US 2009/0030247 A1) da a conocer un procedimiento para la producción de olefinas fluoradas, tal como el HFO-1234yf. El procedimiento dado a conocer en la referencia de patente 7 se basa en las etapas de producción de un clorofluoropropano a partir de un tetracloropropeno y de producción de un tetrafluoropropeno a partir de un clorofluoropropano.

Características de la invención

Problema técnico

La presente invención se ha alcanzado considerando el estado de la técnica, y su objetivo principal es dar a conocer un procedimiento de producción que pueda producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) con un buen rendimiento utilizando un compuesto de cloropropano o un compuesto de cloropropeno como material de partida, y que es adecuado para su utilización a escala industrial.

Solución al problema técnico

Se han realizado exhaustivas investigaciones para alcanzar el objetivo anterior, y se ha descubierto que se puede mejorar la selectividad del producto deseado, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), se puede eliminar el deterioro del catalizador y el HFO-1234yf se puede producir eficazmente a escala industrial siguiendo un procedimiento de reacción en dos etapas en el que un compuesto de cloropropano o un compuesto de cloropropeno, representado por una fórmula general específica y que se utiliza como material de partida, se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa, en ausencia de catalizador y con calentamiento, y, posteriormente, el producto obtenido mediante dicha reacción se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa y en presencia de un catalizador de fluoración con calentamiento. La presente invención se ha realizado a partir de este descubrimiento.

Más específicamente, la presente invención da a conocer el siguiente procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Punto 1. Un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

(1) una primera etapa de reacción, en la que se hace reaccionar fluoruro de hidrógeno con por lo menos un compuesto que contiene cloro seleccionado de entre el grupo que consiste en un cloropropano representado por la fórmula (1): $CCIX_2CHClCH_2Cl$, en la que cada X es igual o distinto, y es Cl o F, un cloropropeno representado por la fórmula (2): $CClY_2CCl=CH_2$, en la que cada Y es igual o distinto, y es Cl o F, un cloropropeno representado por la fórmula (3): $CZ_2=CClCH_2Cl$; en la que cada Z es igual o distinto, y es Cl o F, en fase gaseosa y en ausencia de catalizador, con calentamiento; y

(2) una segunda etapa de reacción, en la que se hace reaccionar un producto de reacción, obtenido en la primera etapa de reacción, con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración y con calentamiento.

Punto 2. El procedimiento según el punto 1, en el que la temperatura de reacción en la primera etapa de reacción está comprendida entre 250°C y 600°C, y la temperatura de reacción en la segunda etapa de reacción está comprendida entre 200°C y 500°C.

Punto 3. El procedimiento según el punto 1 o 2, en el que la cantidad de fluoruro de hidrógeno en la primera etapa de reacción está comprendida entre 1 mol y 100 moles por mol del compuesto que contiene cloro utilizado como material de partida, y la cantidad de fluoruro de hidrógeno en la segunda etapa de reacción está comprendida entre 1 mol y 50 moles por mol del compuesto que contiene cloro utilizado como material de partida en la primera etapa de reacción.

Punto 4. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que el catalizador de fluoración utilizado en la segunda etapa de reacción es, por lo menos, un miembro seleccionado dentro del grupo que comprende óxidos de cromo, oxifluoruros de cromo, fluoruros de aluminio, oxifluoruros de aluminio y fluoruros metálicos.

Punto 5. El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que, tras eliminar cloruro de hidrógeno del producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción, el producto de reacción se utiliza como material de partida en la segunda etapa de reacción.

5 **Punto 6.** El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 5, en el que, tras reducir la cantidad de fluoruro de hidrógeno en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción, el producto de reacción se utiliza como material de partida en la segunda etapa de reacción.

10 **Punto 7.** El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que la segunda etapa de reacción utiliza como material de partida, por lo menos, un compuesto que contiene cloro seleccionado dentro del grupo que comprende un cloropropano representado por la fórmula (4): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que, por lo menos, un X es F, un cloropropeno representado por la fórmula (5): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$; en la que, por lo menos, un Y es F, y un cloropropeno representado por la fórmula (6): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que, por lo menos, un Z es F, estando contenido el compuesto que contiene cloro en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción.

15 **Punto 8.** El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 6, en el que la segunda etapa de reacción utiliza como material de partida, por lo menos, un compuesto que contiene cloro seleccionado dentro del grupo que comprende $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc) y $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1232xf), estando contenido el compuesto que contiene cloro en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción.

20 **Punto 9.** El procedimiento según cualquiera de los puntos 1 a 8, en el que la primera etapa de reacción se lleva a cabo en un reactor constituido por una aleación que contiene el 30% en peso o más de níquel.

25 **Punto 10.** El procedimiento según el punto 9, en el que la aleación que contiene un 30% en peso o más de níquel es, por lo menos, un miembro seleccionado dentro del grupo que comprende Hastelloy® (marca registrada de Haynes International, Inc.), Inconel® (marca registrada de Special Metals Corporation), Monel® (marca registrada de Special Metals Corporation) e Incolloy® (marca registrada de Special Metals Corporation).

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

(1) Compuesto de partida

35 En la presente invención, por lo menos un compuesto que contiene cloro, seleccionado dentro del grupo que comprende un cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada X es igual o distinto, y es Cl o F, un cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que cada Y es igual o distinto, y es Cl o F, y un cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$; en la que cada Z es igual o distinto y es Cl o F, se utiliza como compuesto de partida. Cuando estos compuestos que contienen cloro se utilizan como material de partida y se hacen reaccionar con fluoruro de hidrógeno en un proceso de reacción de dos etapas, de acuerdo con las condiciones descritas a continuación, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) deseado se puede obtener con una selectividad elevada en comparación con el caso en el que se lleva a cabo la reacción de fluoración en un proceso de reacción de una sola etapa.

45 Entre los compuestos de partida, algunos ejemplos específicos del cloropropano representados por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ son el $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-240db, p. eb. $179^\circ\text{C}/760$ mmHg, $51\text{-}53^\circ\text{C}/3$ mmHg.), el $\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-241db, p. eb. 157°C), el $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc, p. eb. $113\text{-}114^\circ\text{C}$) y similares. Entre los ejemplos específicos del cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ se incluyen el $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCO-1230xf, p. eb. 128°C), el $\text{CFCl}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1231xf, p. eb. $98,5\text{-}99^\circ\text{C}$), el $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1232xf, p. eb. $57\text{-}58^\circ\text{C}$) y similares. Entre los ejemplos específicos del cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ se incluyen el $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCO-1230xa, p. eb. 138°C), el $\text{CFCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCFO-1231xb), el $\text{CF}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (HCFO-1232xc) y similares.

50 Entre estos compuestos de partida, el HCC-240db ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,1,2,3-pentacloropropano)), el HCO-1230xf ($\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (2,3,3,3-tetracloropropeno)) y el HCO-1230xa ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,2,3-tetracloropropeno)) son compuestos de partida particularmente ventajosos porque están fácilmente disponibles y son económicos.

En la presente invención, los compuestos de partida se pueden utilizar solos o combinando dos o más de los mismos.

60 (2) Proceso de producción

En la presente invención, es necesario adoptar un proceso de reacción en dos etapas, que comprende una primera etapa de reacción que consiste en hacer reaccionar, por lo menos, uno de los compuestos de partida mencionados anteriormente con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa y en ausencia de catalizador con calentamiento, y una segunda etapa de reacción que consiste en hacer reaccionar el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración y con

calentamiento. La aplicación de un proceso de reacción de dos etapas de este tipo permite mejorar la selectividad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno deseado (HFO-1234yf) y, además, permite eliminar el deterioro del catalizador utilizado en el proceso de fluoración.

5 A continuación se describe en detalle cada etapa de reacción.

(i) Primera etapa de reacción

10 En la primera etapa de reacción, por lo menos uno de los compuestos de partida anteriores se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en ausencia de catalizador y con calentamiento.

15 En la primera etapa de reacción, la reacción del compuesto de partida con fluoruro de hidrógeno en estas condiciones da lugar a un producto que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), que es un producto intermedio para el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

20 La primera etapa de reacción exige la reacción del material de partida con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en ausencia de catalizador. Siempre que el compuesto de partida y el fluoruro de hidrógeno se pongan en contacto entre sí en fase gaseosa y dentro del intervalo de temperaturas de reacción indicado a continuación, el compuesto de partida puede encontrarse en forma de líquido cuando se suministra. Por ejemplo, cuando el compuesto de
25 partida es líquido a temperatura y presión normales, el compuesto de partida se vaporiza utilizando un vaporizador (región de vaporización), se hace pasar a través de una región de precalentamiento y luego se suministra a una zona de mezclado, en la que el compuesto de partida se pone en contacto con fluoruro de hidrógeno anhidro, con lo que la reacción se puede llevar 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 vaporizándolo cuando entra en un intervalo de temperaturas
30 de reacción para reaccionar con el fluoruro de hidrógeno. No hay ninguna limitación particular en cuanto a los métodos utilizados para vaporizar el compuesto de partida dentro del intervalo de temperaturas de reacción. El compuesto de partida se puede vaporizar 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 de la presente invención y es estable frente al fluoruro de hidrógeno, tal como trozos de metal de materiales resistentes a la corrosión, por ejemplo, perlas de níquel, perlas de alúmina, Hastelloy®, Inconel®, Monel®, Incolloy® y similares, a fin de homogeneizar la distribución de temperaturas dentro del tubo de reacción; calentando el tubo de reacción a una temperatura no menor que la temperatura de vaporización del compuesto de partida; e introduciendo en el mismo el compuesto de partida en fase líquida.

35 Habitualmente, el fluoruro de hidrógeno se puede suministrar al reactor en fase gaseosa junto con el compuesto de partida. Generalmente, la cantidad de fluoruro de hidrógeno suministrada está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 moles, preferentemente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 moles, y más preferentemente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 25 moles por mol del compuesto de partida mencionado anteriormente. Ajustando la cantidad dentro de dicho intervalo, la conversión del compuesto de partida y la selectividad de componentes como el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), que pueden ser productos
40 intermedios para el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), se pueden mantener dentro de un intervalo deseable.

45 El compuesto de partida se puede suministrar al reactor tal cual, o se puede diluir con un gas inerte, tal como nitrógeno, helio o argón, y suministrarse luego al reactor.

50 La forma del reactor utilizado en la primera etapa de reacción no está particularmente limitada. 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 o similar, en el que se utiliza un medio de calentamiento para enfriar el reactor y para homogeneizar la distribución de temperaturas dentro del mismo. Cuando se utilizan reactores huecos en el procedimiento que utiliza un tubo de reacción con un diámetro interior pequeño para mejorar la eficiencia de la transferencia de calor, la relación entre el caudal del compuesto de partida y el diámetro interior del tubo de reacción, por ejemplo, se ajusta preferentemente de modo que se alcance una
55 velocidad lineal elevada y una superficie de calentamiento amplia.

60 Preferentemente, el reactor está constituido por una aleación que contiene el 30% en peso o más de níquel. Más específicamente, se utiliza preferentemente un reactor constituido por un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como Hastelloy®, Inconel®, Monel® e Incolloy®.

65 En la primera etapa de reacción, la temperatura de reacción, es decir, la temperatura dentro del reactor, está comprendida entre aproximadamente 250°C y aproximadamente 600°C, preferentemente entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 500°C, y más preferentemente entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 450°C. Si la temperatura de reacción está por encima de este intervalo, la selectividad de los componentes, tales como el HCFO-1233xf, que pueden ser productos intermedios para el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) disminuye indeseablemente. Si la temperatura de reacción está por debajo de este intervalo, la conversión del compuesto de partida se reduce indeseablemente.

La presión durante la reacción no está particularmente limitada, siempre que el compuesto de partida y el fluoruro de hidrógeno puedan estar presentes en forma de fase gaseosa y la reacción pueda llevarse a cabo a presión normal, a presión aumentada o a presión reducida. Más específicamente, la primera etapa de reacción se puede llevar a cabo a presión reducida o a presión atmosférica (0,1 MPa). Esta etapa también se puede llevar a cabo a una presión aumentada, a la que el material de partida no pase a fase líquida.

El tiempo de reacción no está particularmente limitado. Sin embargo, el tiempo de permanencia, representado por V/F_0 , puede ajustarse generalmente a un intervalo comprendido entre aproximadamente 1 s y aproximadamente 10 s. V/F_0 es el cociente entre el espacio de reacción V (cm^3) en fase gaseosa y el caudal total F_0 (caudal a 0°C , 0,1 MPa: cm^3/s) de los gases de material de partida (compuesto de partida, fluoruro de hidrógeno y gas inerte) suministrados al sistema de reacción.

En las condiciones de reacción anteriores, puede obtenerse un producto de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) a la salida del reactor.

(ii) Segunda etapa de reacción

En la segunda etapa de reacción, el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción se utiliza como material de partida para hacerlo reaccionar con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración y con calentamiento.

El producto obtenido en la primera etapa de reacción contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) como componente principal y también contiene, por lo menos, un compuesto que contiene cloro, que se selecciona dentro del grupo que comprende un cloropropano representado por la fórmula (4): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que, por lo menos, un X es F, un cloropropeno representado por la fórmula (5): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que, por lo menos, un Y es F, y un cloropropeno representado por la fórmula (6): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que, por lo menos, un Z es F. Más específicamente, el producto de reacción también contiene un compuesto de cloropropano o un compuesto de cloropropeno, tales como 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242dc) y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf). Cuando se utiliza el producto que contiene el compuesto de cloropropano, el compuesto de cloropropeno o similares tal cual como material de partida y se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración en la segunda etapa de reacción, no sólo el HCFO-1233xf, sino también los componentes contenidos en el producto, tales como el HCFC-242dc y el HCFO-1232xf, se pueden convertir en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). En consecuencia, el HFO-1234yf deseado puede obtenerse con una alta selectividad. Ante todo, en la presente invención, por lo menos uno de entre el HCFC-242dc y el HCFO-1232xf se utiliza preferentemente junto con el HCFO-1233xf como material de partida en la segunda etapa de reacción.

Además, dado que sólo se utiliza un catalizador de fluoración en la segunda etapa de reacción, se elimina significativamente el deterioro del catalizador con respecto a la cantidad de HFO-1234yf producido en comparación con el caso en el que el HFO-1234yf se produce mediante una reacción de fluoración en una sola etapa. Esto garantiza un proceso de producción excelente desde el punto de vista económico.

En cambio, no es favorable que sólo se separe el HCFO-1233xf del producto obtenido en la primera etapa de reacción y se utilice en una reacción para la síntesis de HFO-1234yf, mientras que otros componentes, tales como un compuesto de cloropropano y un compuesto de cloropropeno, se reciclen como material de partida en la primera etapa de reacción, ya que la selectividad del HCFO-1233xf en la primera etapa de reacción se reduce de forma inesperada, lo que hace disminuir la selectividad total del HFO-1234yf.

Como catalizador de fluoración utilizado en la segunda etapa de reacción, se puede utilizar un catalizador conocido con actividad en una reacción de fluoración con fluoruro de hidrógeno. Por ejemplo, se pueden utilizar óxidos metálicos u oxifluoruros metálicos, tales como óxidos de cromo, oxifluoruros de cromo, fluoruros de aluminio y oxifluoruros de aluminio. Además de estos catalizadores, también se pueden utilizar fluoruros metálicos, tales como MgF_2 , TaF_5 , y SbF_5 .

Entre estos catalizadores, los óxidos de cromo, por ejemplo, no están particularmente limitados. Por ejemplo, resulta preferido utilizar un óxido de cromo representado por la fórmula de composición: CrO_m , en la que, preferentemente, $1,5 < m < 3$, más preferentemente $2 < m < 2,75$, y aún más preferentemente $2 < m < 2,3$. Se puede utilizar cualquier catalizador de óxido de cromo en forma de polvo, gránulos, etc., siempre y cuando sea adecuado para la reacción. En particular, resultan preferidos los catalizadores en forma de gránulos. Los catalizadores de óxido de cromo anteriores se pueden producir, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en la publicación de patente japonesa sin examinar H5-146680.

Además, los óxidos de cromo fluorados se pueden preparar por el procedimiento descrito en la publicación de patente japonesa sin examinar H5-146680. Por ejemplo, se pueden preparar por fluoración del óxido de cromo obtenido por el procedimiento descrito anteriormente con fluoruro de hidrógeno (tratamiento con HF).

El grado de fluoración no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede utilizar adecuadamente un óxido de cromo fluorado con un contenido de flúor comprendido entre aproximadamente el 10% y aproximadamente el 45% en peso.

5 Además, el catalizador a base de cromo descrito en la publicación de patente japonesa sin examinar H11-171806 también puede ser utilizado como catalizador de óxido de cromo o catalizador de óxido de cromo fluorado. El catalizador a base de cromo se encuentra en estado amorfo y comprende, como componente principal, un compuesto de cromo que contiene por lo menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo que comprende indio, galio, cobalto, níquel, cinc y aluminio. El cromo contenido en el compuesto de cromo tiene un número de
10 valencia promedio no menor de +3,5 y no mayor de +5,0.

El catalizador de fluoración descrito anteriormente se puede utilizar fijado sobre un soporte, tal como alúmina y carbón activado.

15 Generalmente, el fluoruro de hidrógeno anhidro utilizado como material de partida se puede suministrar a un reactor en forma de fase gaseosa junto con el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción. La cantidad de fluoruro de hidrógeno suministrada en la segunda etapa de reacción puede determinarse a partir de la cantidad de dicho, por lo menos, un compuesto que contiene cloro, seleccionado de entre el grupo que consiste en un cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, un cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ y un cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, que se utiliza como material de
20 partida en la primera etapa de reacción. Específicamente, la cantidad de fluoruro de hidrógeno está comprendida entre aproximadamente 1 mol y aproximadamente 50 moles, preferentemente entre aproximadamente 5 moles y aproximadamente 30 moles, y más preferentemente entre aproximadamente 7 moles y aproximadamente 15 moles, por mol de dicho, por lo menos, un compuesto que contiene cloro. La cantidad de fluoruro de hidrógeno suministrada
25 en la segunda etapa de reacción está comprendida, preferentemente, dentro del intervalo descrito anteriormente, y es menor que la cantidad de fluoruro de hidrógeno suministrada realmente en la primera etapa de reacción.

Cuando la cantidad de fluoruro de hidrógeno contenida en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente, se puede llevar a cabo una reacción de
30 fluoración en la segunda etapa de reacción utilizando únicamente el producto de reacción, sin añadir más fluoruro de hidrógeno. Cuando la cantidad de fluoruro de hidrógeno contenida en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, el producto de reacción se puede utilizar como material de partida en la segunda etapa de reacción, después de reducir la cantidad de fluoruro de hidrógeno contenida por un método tal como destilación.

35 La selectividad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) se puede mantener en un grado deseable utilizando fluoruro de hidrógeno anhidro dentro del intervalo indicado anteriormente y en presencia de un catalizador de fluoración.

40 A fin de mantener la actividad catalítica durante un período prolongado, se puede suministrar oxígeno al reactor arrastrado con el material de partida mencionado anteriormente, especialmente en la segunda etapa de reacción; en este caso, la cantidad de oxígeno suministrada puede estar comprendida entre aproximadamente 0,01 moles y aproximadamente 0,3 moles por mol del compuesto que contiene cloro que se suministra como material de partida en la primera etapa de reacción.

45 La forma del reactor utilizado en la segunda etapa de reacción no está particularmente limitada. Entre los ejemplos de reactores que pueden utilizarse se incluyen un reactor adiabático relleno con un catalizador y un reactor multitubular en el que se utiliza un medio de calentamiento para enfriar el reactor. Como en la primera etapa de reacción, se utiliza preferentemente un reactor formado por un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como Hastelloy®, Inconel® y Monel®.

50 En la segunda etapa de reacción, la temperatura de reacción, es decir, la temperatura dentro del reactor, está comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 500°C, preferentemente entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 450°C, y más preferentemente entre aproximadamente 350°C y aproximadamente 400°C. Si la temperatura de reacción está por encima de dicho intervalo, la selectividad del HFO-1234yf disminuye indeseablemente. Si la temperatura de reacción está por debajo de este intervalo, la conversión del compuesto de partida se reduce indeseablemente. En particular, la temperatura de reacción en la segunda etapa de reacción está comprendida preferentemente dentro del intervalo indicado anteriormente y es menor que la de la primera etapa de
55 reacción.

60 La presión durante la reacción no está particularmente limitada, y la reacción se puede llevar a cabo a presión normal o a presión aumentada. Más específicamente, la reacción de la presente invención se puede llevar a cabo a presión atmosférica (0,1 MPa), y también se puede llevar a cabo a una presión aumentada de hasta aproximadamente 1,0 MPa.

65 El tiempo de reacción no está particularmente limitado. Sin embargo, el tiempo de contacto, representado por W/F_0 ,

puede ajustarse generalmente a un intervalo comprendido entre aproximadamente $5 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ y aproximadamente $20 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$. W/Fo es el cociente entre la cantidad de catalizador empaquetado W (g) y el caudal total de los gases de material de partida suministrados al reactor en la segunda etapa de reacción (cantidad total de producto obtenido en la primera etapa de reacción y HF) Fo (caudal a 0°C , 1 atm : cm^3/s).

En la segunda etapa de reacción, el producto obtenido en la primera etapa de reacción puede suministrarse tal cual, pero preferentemente se suministra en la segunda etapa de reacción, tras eliminar el cloruro de hidrógeno contenido en el mismo. En consecuencia, se puede esperar una reducción de la pérdida de energía causada por la manipulación de cloruro de hidrógeno innecesario en la segunda etapa de reacción y una mejora de la selectividad del HFO-1234yf. Los métodos para la eliminación del cloruro de hidrógeno del producto obtenido en la primera etapa de reacción no están particularmente limitados. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno se puede eliminar fácilmente como producto superior de la columna por destilación.

Tal como se ha descrito anteriormente, cuando el producto obtenido en la primera etapa de reacción contiene una cantidad de fluoruro de hidrógeno mayor que la necesaria en la segunda etapa de reacción, el mismo puede suministrarse al reactor de la segunda etapa de reacción tras eliminar el exceso de fluoruro de hidrógeno del producto obtenido en la primera etapa de reacción a fin de reducir el contenido de fluoruro de hidrógeno. Los métodos para la eliminación del fluoruro de hidrógeno tampoco están particularmente limitados. Por ejemplo, según un método para separar el fluoruro de hidrógeno por destilación o un método para extraer una fase que consiste sustancialmente en fluoruro de hidrógeno por separación líquido-líquido, la cantidad de fluoruro de hidrógeno contenida en el producto se puede reducir por un método simple.

(3) Producto de reacción:

Según el procedimiento mencionado anteriormente, que comprende un proceso de reacción de dos etapas, en la segunda etapa de reacción se puede obtener un producto de reacción que contiene el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno deseado (HFO-1234yf) con una selectividad elevada a la salida del reactor. El HFO-1234yf obtenido se puede purificar y recoger por destilación, etc.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el producto de reacción contiene no sólo HFO-1234yf, sino también otros componentes, tales como cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno sin reaccionar y $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ (HCFO-1233xf). Además de estos componentes, el producto de reacción puede contener un compuesto de clorofluoropropano, un compuesto de clorofluoropropeno, etc., tales como $\text{CFCl}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-241db), $\text{CFCl}_2\text{CCI}=\text{CH}_2$ (HCFO-1231xf), $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc), $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1232xf) y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-243db). Estos compuestos se producen como precursores del HFO-1234yf, según el tipo de material de partida que se utilice o las condiciones de reacción, y pueden ser reutilizados como material de partida en la primera etapa de reacción o en la segunda etapa de reacción. En particular, cuando el HCFO-1233xf, el HCFO-1232xf o el HCFC-242dc se reutilizan como material de partida en la segunda etapa de reacción, el HFO-1234yf deseado puede obtenerse con una selectividad elevada.

La figura 1 es un diagrama de flujo que muestra una forma de realización del procedimiento según la presente invención, que es un procedimiento que comprende una etapa de producción de HFO-1234yf según el procedimiento de la presente invención y una etapa posterior de purificación.

En el procedimiento representado en la figura 1, se utiliza 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) como material de partida y el mismo se suministra a un reactor (1) junto con fluoruro de hidrógeno para llevar a cabo la reacción de la primera etapa de reacción en ausencia de catalizador. El producto obtenido en el reactor (1) se envía a una columna de destilación (1)-1 para eliminar el cloruro de hidrógeno como producto superior de columna. A continuación, se envían otros componentes a una columna de destilación (1)-2 para eliminar el exceso de fluoruro de hidrógeno como producto inferior de columna, y el resto se suministra a un reactor (2). El fluoruro de hidrógeno separado en la columna de destilación (1)-2 se puede reciclar enviándolo al reactor (1) y reutilizándolo como material de partida.

En el reactor (2), la reacción del producto obtenido en la primera etapa de reacción con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración se lleva a cabo como segunda etapa de reacción. Tras eliminar el cloruro de hidrógeno como producto superior de columna en una columna de destilación (2)-1, el producto obtenido en el reactor (2) se envía a una columna de destilación (2)-2 a fin de eliminar los productos sin reaccionar y los subproductos, tales como fluoruro de hidrógeno, HCFO-1233xf, HCFC-242dc y HCFO-1232xf, y otros componentes se envían a una columna de destilación (2)-3. El fluoruro de hidrógeno eliminado, el HCFO-1233xf, el HCFC-242dc, el HCFO-1232xf, etc., se pueden reutilizar como material de partida para el reactor (2).

En la columna de destilación (2)-3, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno deseado (HFO-1234yf) se puede obtener mediante la eliminación del fluoruro de hidrógeno como producto inferior de la columna. El fluoruro de hidrógeno obtenido en la columna de destilación (2)-3 se puede enviar al reactor (1) y reutilizarse como material de partida.

El HFO-1234yf deseado, obtenido en la columna de destilación (2)-3, se puede someter adicionalmente a una etapa

de purificación básica y a una etapa de purificación fina para obtener un producto final. Los métodos específicos para la etapa de purificación básica y la etapa de purificación fina no están particularmente limitados. Por ejemplo, pueden aplicarse a dichas etapas un lavado con agua, una deshidratación (secado), una destilación, una separación de líquidos u otros medios.

5

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con el procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según la presente invención, se puede obtener 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) con una selectividad elevada y se puede eliminar el deterioro del catalizador. En consecuencia, el procedimiento según la presente invención resulta muy útil como un procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno adecuado para su aplicación a escala industrial.

10

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama de flujo que representa una forma de realización del procedimiento según la presente invención.

15

Descripción de las formas de realización

A continuación se expone un ejemplo con el fin de ilustrar con mayor detalle la presente invención.

20

Ejemplo 1

(1) Primera etapa de reacción

25

Se utilizó un tubo de 1/2 pulgada constituido por Inconel® (diámetro interior: 1,02 cm), provisto de un tubo de protección de termómetro de 1/8 pulgada constituido por Inconel® (diámetro exterior: 0,32 cm) como tubo de reacción, y se rellenó de perlas de níquel (diámetro: 3 mm) inactivas a la reacción. La longitud del lecho empacado de perlas de níquel era de 19,5 cm y el volumen espacial del mismo era de 7,5 cm³.

30

A este tubo de reacción se le suministraron continuamente 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) y fluoruro de hidrógeno anhidro a una velocidad de 2,4 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y a una velocidad de 47 cm³/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa), respectivamente. La temperatura dentro del tubo de reacción se ajustó a 400°C y la presión dentro del tubo de reacción se ajustó a la presión atmosférica (0,1 MPa).

35

La razón molar de HF con respecto a HCC-240db era de 20, y el tiempo de permanencia (V/Fo), que es el cociente entre el volumen espacial (V) del lecho empacado de perlas de níquel y el caudal total (Fo) de HCC-240db y HF, fue de 8,0 s.

Los efluentes obtenidos en el reactor 65 horas después del inicio de la reacción se analizaron por cromatografía de gases. La conversión del HCC-240db fue del 100%. La siguiente tabla 1 muestra la selectividad de cada componente.

40

[Tabla 1]

45

Componente	Selectividad (%)
HCFO-1233xf	88
HCFC-242dc	8,1
HCFO-1232xf	2,8
Otros	1,1

(2) Tratamiento para eliminar cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno

Se eliminó cloruro de hidrógeno del producto obtenido en la primera etapa de reacción por destilación y, además, la destilación se llevó a cabo para reducir la cantidad de fluoruro de hidrógeno. Se utilizó una columna de destilación común para eliminar el HCl. La columna presentaba un número teórico de platos de 20, una presión superior de columna de 0,7 MPa, una temperatura superior de columna de -42°C y una temperatura inferior de columna de 62°C. La columna de destilación utilizada para reducir la cantidad de HF tenía un número teórico de platos de 30, una presión de funcionamiento de 0,2 MPa, una temperatura superior de columna de 47°C y una temperatura inferior de columna de 74°C. En la parte superior de esta columna de destilación, se extrajo materia orgánica que comprendía, principalmente, HF y HFO-1233xf. En la parte inferior de la columna, se extrajo materia orgánica que comprendía, principalmente, HCFC y HFO--242dc. En la parte central de la columna se extrajo HF. La composición de los productos superiores de la columna y los productos inferiores de la columna tras la destilación se analizó por cromatografía de gases y por valoración con una solución acuosa de NaOH. Los resultados se representan en la siguiente tabla 2.

50

55

60

[Tabla 2]

Balance de materiales de la columna de destilación (mol/h)

5

Componente	Alimentación	Parte superior de la columna	Parte central de la columna	Parte inferior de la columna
HF	1,676	0,959	0,699	0,018
HCFO-1233xf	0,084	0,084	trazas	trazas
HCFC-242dc	0,0077	trazas	trazas	0,0077
HCFO-1232xf	0,0027	trazas	trazas	0,0027
Otros	0,001	trazas	trazas	0,001

(3) Segunda etapa de reacción

Se rellenó un reactor tubular constituido por Hastelloy®, con un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m, con 22 g de un catalizador de óxido de cromo fluorado (contenido de flúor: aproximadamente el 15,0%) obtenido sometiendo óxido de cromo a un tratamiento de fluoración. El catalizador de óxido de cromo fluorado se preparó mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, se añadieron 114 g de solución acuosa de amoníaco al 10% a 765 g de una solución acuosa de nitrato de cromo al 5,7%. Tras filtrar y lavar el precipitado resultante, el mismo se secó al aire durante 12 horas a 120°C, obteniéndose un hidróxido de cromo. Con dicho hidróxido de cromo se formaron gránulos con un diámetro de 3,0 mm y una altura de 3,0 mm, que se calcinaron en una corriente de nitrógeno durante dos horas a 400°C. Se llenó un reactor constituido por Hastelloy® C con el óxido de cromo obtenido en forma de gránulos. Aumentando gradualmente la temperatura de 200°C a 360°C, el óxido de cromo se calentó y se fluoró con HF diluido, en el que el fluoruro de hidrógeno se había diluido al 20% en volumen con nitrógeno. Después de que la temperatura alcanzara 360°C, el óxido de cromo se fluoró adicionalmente con HF al 100% a fin de preparar el catalizador de óxido de cromo fluorado.

La temperatura dentro del tubo de reacción se ajustó a 365°C y la presión dentro del tubo de reacción se ajustó a la presión atmosférica (0,1 MPa). Se suministró fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro gaseoso al reactor a un caudal de 118 cm³/min (caudal a 0°C, 0,1 MPa; lo mismo se aplica en adelante), se suministró oxígeno gaseoso al reactor a un caudal de 2,2 cm³/min y estas condiciones de reacción se mantuvieron durante una hora. A continuación, la mezcla de compuestos obtenidos como producto superior de la columna y producto inferior de la columna en el tratamiento para eliminar fluoruro de hidrógeno descrito anteriormente (la razón molar HCFO-1233xf:HCFC-242dc:HCFO-1232xf era 89:8,1:2,9) se suministró al reactor a un caudal de 12,7 cm³/min.

En este punto, la razón molar de HF con respecto al material de partida suministrado al reactor en la segunda etapa de reacción era de 9,3:1. El cociente (W/Fo) entre la cantidad de catalizador empaquetado W (g) y el caudal total de los gases de material de partida suministrados al reactor en la segunda etapa de reacción (cantidad total de productos superiores de columna obtenidos en la etapa (2) y HF) Fo (caudal a 0°C, 1 atm: cm³/s) era de 9,9.

Los efluentes obtenidos en el reactor 28 horas después del inicio de la reacción se analizaron por cromatografía de gases. La conversión del HCFO-1233xf suministrado al reactor en la segunda etapa de reacción fue del 24%, y la conversión del HCFC-242dc y el HCFO-1232xf suministrados al reactor en la segunda etapa de reacción fue del 100%. La siguiente tabla 3 muestra la composición de la materia orgánica 35 obtenida a la salida del reactor.

[Tabla 3]

Componente	Composición a la salida del reactor (%)
HFO-1234yf	15
HFC-245cb	3,3
HCFC-242dc	0
HCFO-1232xf	0
HCFO-1233xf	76
Otros	5,7

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que, según el proceso de producción de la presente invención, se puede obtener HFO-1234yf con una selectividad elevada. Otros componentes pueden reciclarse como material de partida en la primera o la segunda etapas de reacción.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, comprendiendo dicho procedimiento:

5 (1) una primera etapa de reacción de hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno con por lo menos un compuesto que contiene cloro seleccionado de entre el grupo que consiste en un cloropropano representado por la fórmula (1): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada X es igual o diferente y es Cl o F, un cloropropeno representado por la fórmula (2): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que cada Y es igual o diferente y es Cl o F, y un cloropropeno representado por la fórmula (3): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que cada Z es igual o diferente y es Cl o F, en fase gaseosa y en ausencia de un catalizador bajo calentamiento; y

10 (2) una segunda etapa de reacción de hacer reaccionar un producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción, con fluoruro de hidrógeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración bajo calentamiento.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción en la primera etapa de reacción es de 250 a 600°C, y la temperatura de reacción en la segunda etapa de reacción es de 200 a 500°C.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de fluoruro de hidrógeno en la primera etapa de reacción es de 1 a 100 moles por mol del compuesto que contiene cloro utilizado como un material de partida, y la cantidad de fluoruro de hidrógeno en la segunda etapa de reacción es de 1 a 50 moles por mol del compuesto que contiene cloro utilizado como un material de partida en la primera etapa de reacción.

25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de fluoración utilizado en la segunda etapa de reacción es por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en óxidos de cromo, oxifluoruros de cromo, fluoruros de aluminio, oxifluoruros de aluminio y fluoruros metálicos.

30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que tras eliminar el cloruro de hidrógeno del producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción, el producto de reacción se utiliza como un material de partida en la segunda etapa de reacción.

35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que tras reducir la cantidad de fluoruro de hidrógeno contenida en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción, el producto de reacción se utiliza como un material de partida en la segunda etapa de reacción.

40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la segunda etapa de reacción utiliza, como un material de partida, por lo menos un compuesto que contiene cloro seleccionado de entre el grupo que consiste en un cloropropano representado por la fórmula (4): $\text{CClX}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, en la que por lo menos uno de X es F, un cloropropeno representado por la fórmula (5): $\text{CClY}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$, en la que por lo menos uno de Y es F, y un cloropropeno representado por la fórmula (6): $\text{CZ}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$, en la que por lo menos uno de Z es F, estando contenido el compuesto que contiene cloro en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción.

45 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la segunda etapa de reacción utiliza, como un material de partida, por lo menos un compuesto que contiene cloro seleccionado de entre el grupo que consiste en $\text{CF}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-242dc) y $\text{CF}_2\text{ClCCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1232xf), estando contenido el compuesto que contiene cloro en el producto de reacción obtenido en la primera etapa de reacción.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera etapa de reacción se lleva a cabo en un reactor realizado en una aleación que contiene 30% o más en peso de níquel.

[FIG. 1]

