

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 619**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2013** **E 13716454 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016** **EP 2828228**

54 Título: **Procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

22.03.2012 US 201261614102 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2016

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:

**KISHIMOTO, MASAYUKI y
KOMATSU, YUZO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 568 619 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 preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

5 Campo técnico

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

Técnica anterior

10 El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), representado por la fórmula química $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, 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 HCFO-1233xf comprende la reacción de un material con fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase gaseosa y en presencia de un catalizador. Por ejemplo, la referencia de patente (PTL) 1, indicada a continuación, da a conocer un procedimiento que comprende la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa, $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$) en fase gaseosa utilizando un catalizador a base de cromo. La referencia de patente 2, indicada a continuación, también describe un procedimiento que comprende la fluoración de 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 (HCO-1230xa), el 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), el 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf), etcétera, pueden fluorarse en presencia de un estabilizador para minimizar el deterioro del catalizador.

25 Sin embargo, los procesos descritos en las referencias anteriores presentan diversas desventajas. Por ejemplo, resulta necesario mejorar más el rendimiento de HCFO-1233xf, la utilización de un catalizador resulta costosa y la reacción genera muchos productos además del producto deseado, el HCFO-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.

30 La referencia de patente 4 da a conocer un procedimiento que comprende la reacción de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) con fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en fase líquida y 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, etcétera, y controlar el proceso es problemático.

35 La referencia de patente 5 describe el hecho de que el HCFO-1233xf se puede preparar por reacción de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-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, etcétera.

40 La referencia de patente 6 da a conocer un procedimiento para la preparación de HCFO-1233xf, pero no dice nada sobre el contenido de agua, y la referencia de patente 7 da a conocer un procedimiento de este tipo en presencia de 300 ppm o menos de agua.

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

50

Listado de citas**Referencias de patente**

- 55 PTL 1: WO2007/079431 A2
 PTL 2: WO2008/054781 A1
 PTL 3: WO2009/015317 A1
 60 PTL 4: US2009/0030247 A1
 PTL 5: WO2009/003084 A1
 65 PTL 6: WO2010/123148 A1,

PTL 7: WO2013/065617 A1

Características de la invención**5 Problema técnico**

La presente invención se ha alcanzado teniendo en cuenta el actual estado de la técnica. El objetivo principal de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento capaz de preparar eficazmente 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) de un modo sencillo y económicamente ventajoso, y que resulte adecuado para la producción a escala industrial.

Solución al problema técnico

Los presentes inventores han llevado a cabo una amplia investigación para alcanzar dicho objetivo. De resultados de ello, los presentes inventores han descubierto lo siguiente. Concretamente, en un procedimiento para preparar HCFO-1233xf, en el que un compuesto de 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, cuando el agua presente en el sistema de reacción supera cierta cantidad, la selectividad del HCFO-1233xf objetivo mejora y el HCFO-1233xf objetivo puede producirse eficazmente en una sola etapa de reacción y con un tiempo de reacción relativamente breve. Este procedimiento permite eliminar los inconvenientes de los procedimientos de preparación de HCFO-1233xf conocidos. De este modo, el procedimiento permite producir HCFO-1233xf de un modo altamente productivo 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 a continuación.

Punto 1. Un procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que comprende:

hacer reaccionar un compuesto que contiene cloro con fluoruro de hidrógeno mientras se calienta en estado gaseoso en presencia de 50 ppm o más de agua, con respecto al peso total del compuesto que contiene cloro, con la condición de que se excluye la reacción en presencia de 300 ppm o menos de agua,

siendo el compuesto que contiene cloro, por lo menos, un compuesto que se selecciona entre el grupo que comprende cloropropano, representado por la fórmula (1): $CX_3CHClCH_2Cl$, en el que los X son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa Cl o F; cloropropeno representado por la fórmula (2): $CClY_2CCl=CH_2$, en el que los Y son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa Cl o F; y cloropropeno representado por la fórmula (3): $CZ_2=CClCH_2Cl$, en el que los Z son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa Cl o F.

Punto 2. El procedimiento según el punto 1, en el que la reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

Punto 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 mol y 30 mol con respecto a 1 mol del compuesto que contiene cloro que se utiliza como material de partida y la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C.

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, se utiliza como compuesto de partida, por lo menos, un compuesto seleccionado de entre el grupo que comprende cloropropano representado por la fórmula (1): $CX_3CHClCH_2Cl$, en el que los X son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa Cl o F; cloropropeno representado por la fórmula (2): $CClY_2CCl=CH_2$, en el que los Y son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa Cl o F; y cloropropeno representado por la fórmula (3): $CZ_2=CClCH_2Cl$, en el que los Z son iguales o diferentes y cada uno de ellos representa Cl o F. 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 (HCFO-1233xf), en una sola etapa de reacción y con un rendimiento elevado.

Entre los compuestos de partida mencionados anteriormente, algunos ejemplos específicos de cloropropano representado por la fórmula (1): $CX_3CHClCH_2Cl$ son $CCl_3CHClCH_2Cl$ (HCC-240db, p. eb. 179°C/760 mmHg, 51°C a 53°C/3 mmHg), $CFCl_2CHClCH_2Cl$ (HCFC-241db, p. eb. 157°C), $CF_2ClCHClCH_2Cl$ (HCFC-242dc, p. eb. 113°C a 114°C), $CF_3CHClCH_2Cl$ (HCFC-243db) y similares; entre los ejemplos específicos de cloropropeno representado por la fórmula (2): $CClY_2CCl=CH_2$ se incluyen el $CCl_3CCl=CH_2$ (HCO-1230xf, p. eb. 128°C), el $CFCl_2CCl=CH_2$

(HCFO-1231xf, p. eb. 98,5°C a 99°C), el $\text{CF}_2\text{CICCl}=\text{CH}_2$ (HCFO-1232xf, p. eb. 57°C a 58°C) y similares; y entre los ejemplos específicos de 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.

5 Entre los compuestos de partida anteriores, el HCC-240db ($\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (1,1,1,2,3-pentacloropropano)), el HCFC-243db ($\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano)), 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 son fácilmente obtenibles y económicos.

10 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

15 El procedimiento de preparación de la presente invención comprende hacer reaccionar un compuesto de partida mencionado anteriormente con fluoruro de hidrógeno en estado gaseoso mientras se calienta en presencia de 50 ppm o más de agua, con respecto al peso total del compuesto que contiene cloro (es decir, el compuesto de partida).

20 Mediante la reacción del compuesto de partida mencionado anteriormente con fluoruro de hidrógeno en las condiciones mencionadas anteriormente, la selectividad del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) deseado mejora y el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) puede producirse eficientemente en una sola etapa de reacción.

25 En el procedimiento de preparación según la presente invención, es necesario que el compuesto de partida mencionado anteriormente se someta a una reacción con fluoruro de hidrógeno en estado gaseoso. 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, si 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 estado gaseoso. La reacción también se puede llevar a cabo suministrando el compuesto de partida en estado líquido a un reactor y evaporándolo cuando entra en la región de reacción, donde reacciona 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 estado gaseoso, 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 frente 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 estado líquido.

45 Habitualmente, el fluoruro de hidrógeno se suministra al reactor en estado gaseoso con el compuesto de partida. Generalmente, la cantidad de fluoruro de hidrógeno suministrada es de 3 mol o más, preferentemente está comprendida entre 5 mol y 100 mol, y más preferentemente está comprendida entre 5 mol y 30 mol, por 1 mol del compuesto de partida. Manteniendo la cantidad dentro de este intervalo, se puede mantener la tasa de conversión del compuesto de partida y la selectividad de HCFO-1233xf dentro de un intervalo deseable. En particular, suministrando 10 mol o más de fluoruro de hidrógeno por 1 mol de compuesto de partida, la selectividad del HCFO-1233xf puede volverse extremadamente alta.

50 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.

55 En la presente invención, la cantidad de agua en el sistema de reacción se refiere a la cantidad de agua que está presente en la porción en la que tiene lugar la reacción en el reactor cuando el compuesto de partida reacciona con fluoruro de hidrógeno dentro de la región de temperatura de reacción que se indica a continuación. Más específicamente, la cantidad de agua incluye, además del agua contenida en el compuesto que contiene cloro que se utiliza como material de partida y el fluoruro de hidrógeno, la cantidad de agua contenida en un gas inerte o similar, que es un componente añadido opcionalmente, y la cantidad de agua añadida por separado, si es necesario.

60 El método de suministro de agua no está limitado, y pueden utilizarse diversos métodos. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen un método en el que se suministra al reactor un compuesto que contiene cloro, utilizado como material de partida, que contiene agua; se hace que el fluoruro de hidrógeno anhidro contenga previamente agua y luego se suministra al reactor; el agua se suministra a través de un conducto separado del que suministra el material de partida; y el gas inerte se suministra al reactor junto con vapor.

65

- Preferentemente, el contenido de agua presente en el sistema de reacción es de aproximadamente 50 ppm o más, más preferentemente de aproximadamente 100 ppm o más, aún más preferentemente de aproximadamente 200 ppm o más, y de forma especialmente preferente de 1.000 ppm o más, con respecto al peso total del compuesto que contiene cloro que se utiliza como material de partida, con la condición de que se excluye la reacción en presencia de 300 ppm o menos de agua. El límite superior del contenido de agua no está particularmente limitado. Aproximadamente 10.000 ppm (1% en peso) con respecto al peso total del compuesto que contiene cloro que se utiliza como material de partida es una cantidad preferente para obtener el producto deseado con una elevada selectividad. Sin embargo, cuando el contenido de agua supera el valor anterior, es posible que no pueda evitarse la corrosión de los equipos o tener que llevar a cabo una compleja separación del agua del producto buscado.
- En la presente invención, puede hacerse reaccionar un compuesto de partida con fluoruro de hidrógeno en presencia o ausencia de un catalizador. No existe ninguna limitación particular en cuanto al tipo de catalizador utilizado, y pueden utilizarse diversos catalizadores conocidos para la reacción de fluoración.
- En la presente invención, la reacción se lleva a cabo preferentemente en ausencia de catalizador. Al llevar a cabo la reacción en ausencia de catalizador, en las condiciones descritas anteriormente y en presencia de agua en una cantidad de, por lo menos, un determinado nivel, puede producirse 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con una selectividad elevada.
- No existe ninguna limitación con respecto a la forma del reactor utilizado en el procedimiento según la presente invención. Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, por ejemplo, se puede utilizar un reactor de flujo tubular relleno con un catalizador. Cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizador, entre los ejemplos de reactores que pueden utilizarse se incluyen un reactor adiabático hueco, 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, en un procedimiento en el que se utiliza un tubo de reacción con un diámetro interior menor a fin de mejorar la eficiencia de la transferencia de calor, resulta preferido, 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 puedan obtenerse una velocidad lineal alta y un área de transferencia de calor grande.
- Resulta preferido que el reactor esté constituido por un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como HASTELLOY®, INCONEL®, MONEL® o INCOLLOY®.
- En el procedimiento de la presente invención, generalmente la temperatura del reactor está comprendida aproximadamente entre 250°C y 600°C, preferentemente entre aproximadamente 300°C y 500°C, y más preferentemente entre aproximadamente 350°C y 450°C. Cuando la temperatura está por encima del límite superior de este intervalo de temperaturas, la selectividad del HCFO-1233xf se reduce indeseablemente, pero una temperatura excesivamente baja disminuye la tasa de conversión del compuesto de partida. Por consiguiente, son igualmente indeseables las temperaturas excesivamente altas y excesivamente bajas. Llevar a cabo la reacción a una temperatura mayor de 450°C puede hacer que se genere carburo y se adhiera a la pared del tubo de reacción o al relleno, o depositarse sobre los mismos, lo que va obstruyendo progresivamente el interior del tubo de reacción. 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 tubo de reacción.
- 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, puedan estar presentes en estado gaseoso. 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 al estado líquido.
- Aunque no existe ninguna limitación particular en cuanto al tiempo de reacción, el tiempo de contacto, determinado por V/F_0 , puede ajustarse a un intervalo comprendido entre 0,1 s y 100 s, y preferentemente comprendido aproximadamente entre 1 s y 30 s. V/F_0 es el cociente entre el volumen de reacción V (cm³) en fase gaseosa y el caudal total F_0 (caudal a 0°C, 0,1 MPa: cm³/s) de los gases de material de partida (compuestos 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, HCFO-1233xf) a la salida del reactor. El HCFO-1233xf se puede recoger tras purificarse por destilación u otros métodos. 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 de la presente invención, el producto de reacción puede contener, además de HCFO-1233xf, CCl₂=CClCH₂Cl (HCO-1230xa), CCl₃CCl=CH₂ (HCO-1230xf), CFCI₂CHCICH₂Cl (HCFC-241db),

CFCl₂CCl=CH₂ (HCFO-1231xf), CF₂ClCHClCH₂Cl (HCFC-242dc), CF₂ClCCl=CH₂ (HCFO-1232xf) y similares. Estos compuestos se producen como precursores del HCFO-1233xf, dependiendo del tipo de material de partida utilizado y 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 HCFO-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 HCFO-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

El procedimiento de la presente invención permite producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con una elevada selectividad utilizando un compuesto que contiene cloro representado por una fórmula específica como material de partida. Según el procedimiento de la presente invención, puede producirse 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) en una reacción de una sola etapa con un rendimiento notablemente alto y un tiempo de contacto relativamente breve.

En particular, si el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en ausencia de catalizador, se eliminan todos 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.

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.

Por lo tanto, el procedimiento según la presente invención es muy ventajoso para la aplicación industrial de la preparación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf).

Descripción de las formas de realización

A continuación, la presente invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplo comparativo 1

Un reactor tubular de HASTELLOY®, con un diámetro interior de 43 mm y una longitud de 50 cm, se rellenó con 2,3 kg de una placa de HASTELLOY® (10 mm x 20 mm x 0,8 mm, en adelante denominada placa de HASTELLOY). Dicho reactor se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y una temperatura de 400°C. A continuación, se suministraron nitrógeno, un fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso y CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db), respectivamente, a una velocidad de 7,7 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa), 7,5 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 0,68 l/min (caudal de gas a 0°C y 0,1 MPa). En este caso, la cantidad de agua suministrada al reactor fue de 40 ppm con respecto a la cantidad de HCC-240db. La razón molar HF:HCC-240db fue de 11:1. El tiempo de contacto (V/F₀) se calculó como de 2,5 s a partir del volumen muerto del lecho relleno de placa de HASTELLOY (V = 0,66 l) y el caudal total de los materiales suministrados (F₀ = 15,9 l/min). Al cabo de ocho horas, el gas de salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 1 se indican los resultados del análisis.

Ejemplo 1 (comparativo)

La reacción se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se utilizó CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db) saturado con agua como material de partida. La cantidad de agua suministrada al reactor fue de 200 ppm con respecto a la cantidad de HCC-240db. En la tabla 1 se indican los datos analíticos para el gas de salida.

Ejemplo 2

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 1, con la excepción de que se añadió agua a través de un conducto separado del que suministra el material de partida, de tal modo que la cantidad de agua fue de 3.000 ppm con respecto al CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db). En la tabla 1 se indican los datos analíticos para el gas de salida.

Los productos obtenidos en este ejemplo se indican a continuación.

CF₃CCl=CH₂ (HCFO-1233xf)

CF₂CICCI=CH₂ (HCFO-1232xf)

CF₂ClCHClCH₂Cl (HCFC-242dc)

5

[Tabla 1]

El ejemplo 1 también es comparativo.

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Contenido de agua (ppm)	40	200	3.000
Tasa de conversión de HCC-240db (%)	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Selectividad de HCFO-1233xf (%)	85,7	89,7	94,1
Selectividad de HCFO-1232xf (%)	4,9	2,4	1,2
Selectividad de HCFC-242dc (%)	6,6	6,0	2,7
Selectividad de otros (%)	2,8	1,9	2,0

Ejemplo comparativo 2

10

Un reactor tubular de HASTELLOY®, con un diámetro interior de 43 mm y una longitud de 50 cm, se rellenó con 2,3 kg de una placa de HASTELLOY® (10 mm x 20 mm x 0,8 mm). Dicho reactor se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y a una temperatura de 400°C. A continuación, se suministraron nitrógeno, un fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso y CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db) a una velocidad de 5,0 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa), 10,2 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 0,68 l/min (caudal de gas a 0°C y 0,1 MPa), respectivamente. En este caso, la cantidad de agua suministrada al reactor fue de 40 ppm con respecto a la cantidad de HCC-240db. La razón molar HF:HCC-240db fue de 15:1. El tiempo de contacto (V/F₀) se calculó como de 2,5 s a partir del volumen muerto del lecho relleno de placa de HASTELLOY (V = 0,66 l) y el caudal total de los materiales suministrados (F₀ = 15,9 l/min). Al cabo de ocho horas, el gas de salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 2 se indican los resultados del análisis.

15

20

Ejemplo 3 (comparativo)

25

La reacción se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 2, con la excepción de que se utilizó CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db) saturado con agua como material de partida. La cantidad de agua suministrada al reactor fue de 200 ppm con respecto a la cantidad de HCC-240db. En la tabla 2 se indican los datos analíticos para el gas de salida.

Ejemplo 4

30

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 2, con la excepción de que se añadió agua a través de un conducto separado del que suministra el material de partida, de tal modo que la cantidad de agua fue de 3.000 ppm con respecto al CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db). En la tabla 2 se indican los datos analíticos para el gas de salida.

35

[Tabla 2]

El ejemplo 3 también es comparativo.

	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Contenido de agua (ppm)	40	200	3.000
Tasa de conversión de HCC-240db (%)	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Selectividad de HCFO-1233xf (%)	91,2	93,5	94,3
Selectividad de HCFO-1232xf (%)	0,3	0,2	0,3
Selectividad de HCFC-242dc (%)	6,3	4,5	3,5
Selectividad de otros (%)	2,2	1,8	1,9

Ejemplo comparativo 3

40

Un reactor tubular de HASTELLOY®, con un diámetro interior de 43 mm y una longitud de 50 cm, se rellenó con 2,3 kg de una placa de HASTELLOY® (10 mm x 20 mm x 0,8 mm). Dicho reactor se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa) y una temperatura de 400°C. A continuación, se suministraron nitrógeno, un fluoruro de hidrógeno anhidro (HF) gaseoso y CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db) a una velocidad de 0,7 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa), 14,4 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) y 0,68 l/min (caudal de gas a 0°C y 0,1 MPa), respectivamente. En este caso, la cantidad de agua suministrada al reactor fue de 40 ppm con respecto a la cantidad de HCC-240db. La razón molar HF:HCC-240db fue de 21:1. El tiempo de contacto (V/F₀) se calculó como de 2,5 s a partir del volumen muerto del lecho relleno de placa de HASTELLOY (V = 0,66 l) y el caudal total de los materiales suministrados (F₀ = 15,9 l/min). Al cabo de ocho horas, el gas de salida del reactor se analizó por cromatografía de gases. En la tabla 3 se indican los resultados del análisis.

45

50

Ejemplo 5 (comparativo)

5 La reacción se llevó a cabo del mismo modo que en el ejemplo comparativo 3, con la excepción de que se utilizó $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-240db) saturado con agua como material de partida. La cantidad de agua suministrada al reactor fue de 200 ppm con respecto a la cantidad de HCC-240db. En la tabla 3 se indican los datos analíticos para el gas de salida.

Ejemplo 6

10 La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo comparativo 3, con la excepción de que se añadió agua a través de un conducto separado del que suministra el material de partida, de tal modo que la cantidad de agua fue de 3.000 ppm con respecto al $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-240db). En la tabla 3 se indican los datos analíticos para el gas de salida.

15 [Tabla 3]

El ejemplo 5 también es comparativo.

	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Contenido de agua (ppm)	40	200	3.000
Tasa de conversión de HCC-240db (%)	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Selectividad de HCFO-1233xf (%)	89,2	92,3	93,5
Selectividad de HCFO-1232xf (%)	0,4	0,5	0,2
Selectividad de HCFC-242dc (%)	7,9	4,9	3,5
Selectividad de otros (%)	2,5	2,3	2,8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende hacer reaccionar por lo menos un compuesto que contiene cloro seleccionado de entre los compuestos de fórmulas (1) a (3):

5

(1) $CX_3-CHCl-CH_2Cl$ en la que cada X es independientemente Cl o F;

(2) $CClY_2-CCl=CH_2$ en la que cada Y es independientemente Cl o F; y

10

(3) y $CZ_2=CCl-CH_2Cl$ en la que cada Z es independientemente Cl o F,

con fluoruro de hidrógeno mientras es calentado en estado gaseoso en presencia de 50 ppm o más de agua con respecto al peso total del compuesto que contiene cloro; con la condición de que se excluye la reacción en presencia de 300 ppm o menos de agua.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el HF se utiliza en una cantidad de 5-30 mol por 1 mol del compuesto que contiene cloro utilizado como un material de partida, y se lleva a cabo la reacción a una temperatura de 300-500°C.

20