

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 484**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2010** **PCT/JP2010/057727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010** **WO10123154**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2010** **E 10719805 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** **EP 2421811**

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

30 Prioridad:

23.04.2009 US 202967 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2017

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:

SUZUKI, ATSUSHI;
NOSE, MASATOSHI y
YAMASHITA, TSUNEO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 598 484 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 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Técnica anterior

10 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que es uno de los halopropenos y está representado por la fórmula química $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), es un compuesto útil como refrigerante, y está llamando la atención como constituyente de refrigerante o refrigerante mixto que puede usarse como una alternativa de clorofluorocarbono.

15 Como ejemplo de un método para producir HFC-1234yf, la literatura de patente 1 da a conocer un método que comprende hacer reaccionar $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFC-1234ze-E) en presencia de un catalizador de Cr en una fase gaseosa, produciendo de ese modo directamente $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf). Sin embargo, este método necesita mejora debido a su bajo rendimiento. La literatura no de patente 1 da a conocer un método que comprende hacer reaccionar un compuesto representado por la fórmula química $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X = Cl o I) con zinc (Zn) en etanol, produciendo de ese modo HFC-1234yf en una única etapa de reacción. Sin embargo, este método no es adecuado para la producción industrial debido al alto coste del zinc y a la producción de grandes cantidades de residuos.

20 Otros ejemplos de métodos para producir HFC-1234yf incluyen lo siguiente. La literatura de patente 2 da a conocer un método que comprende hacer reaccionar tetrafluoropropanato de clorometilo con amina; la literatura de patente 3 da a conocer un método que comprende la descomposición térmica de 1-trifluorometil-1,2,2-trifluorociclobutano; la literatura de patente 4 da a conocer un método que comprende hacer reaccionar clorotrifluoroetileno ($\text{CClF}=\text{CF}_2$) y fluoruro de metilo (CH_3F) en presencia de un ácido de Lewis, tal como SbF_5 ; y la literatura de patente 5 da a conocer un método que comprende la descomposición térmica de tetrafluoroetileno ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) y clorometano (CH_3Cl). Las literaturas no de patente 2 y 3 enumeradas a continuación también dan a conocer métodos de producción de HFC-1234yf.

25 Sin embargo, tales métodos no se consideran eficaces para la producción industrial dado que los materiales de partida son difíciles de producir y no se obtienen fácilmente, las condiciones de reacción son severas, los reactivos de reacción son caros, el rendimiento es bajo, etc.

35 Además, la literatura de patente 6 da a conocer un método que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno representado por la fórmula química: $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233xf) con fluoruro de hidrógeno en una fase gaseosa en una condición a presión, produciendo de ese modo HFC-1234yf. Sin embargo, la selectividad del compuesto objetivo HFC-1234yf es de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60%; por tanto, este método no se considera un método de producción de HFC-1234yf con alta selectividad.

Lista de referencias

Literatura de patente

- 45 PTL 1: Documento US 2008/0058562 A1
- PTL 2: Publicación de patente japonesa no examinada n.º S63-211245
- 50 PTL 3: Patente de EE. UU. n.º 3.996.299
- PTL 4: Documento US 2006/258891 A1
- PTL 5: Patente de EE. UU. n.º 2.931.840
- 55 PTL 6: Documento WO2009/003084 A1

Literaturas no de patente

- 60 NPL 1: J. Chem. Soc., 1957, 2193-2197
- NPL 2: J. Chem. Soc., 1970, 3, 414-421
- NPL 3: J. Fluorine Chem., 1997, 82, 171-174

Sumario de la invención

Problema técnico

5 La presente invención se hizo en vista de los problemas de la técnica anterior. Un objetivo principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento aplicable industrialmente para producir eficazmente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con alta selectividad.

Solución al problema

10 Los presentes inventores llevaron a cabo una amplia investigación para lograr el objetivo anterior. Como resultado, encontraron que puede prepararse 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con alta selectividad, en comparación con los métodos convencionales, usando como material de partida un compuesto fácilmente disponible 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno representado por la fórmula química $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFC-1233xf), y permitiendo que el material de partida reaccione con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador específico y oxígeno. Específicamente, encontraron que
15 puede prepararse 2,3,3,3-tetrafluoropropeno con selectividad extremadamente alta ajustando la temperatura de reacción, la presión, la cantidad de suministro de oxígeno y la cantidad de suministro de HF en un intervalo específico, en presencia de un catalizador específico. Además, encontraron que el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, que es el subproducto principal del producto obtenido mediante este método, es eficaz como tal, como producto intermedio que es intercambiable para diversos compuestos, y que el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo puede
20 obtenerse con eficiencia suministrando 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, que se aísla del producto de reacción, al material de partida 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Los presentes inventores llevaron a cabo una investigación adicional basándose en los hallazgos anteriores, y de ese modo se logró la presente invención. Es decir, la presente invención proporciona el procedimiento para producir
25 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mostrado a continuación.

1. Un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en presencia de oxígeno y un catalizador que comprende óxido de cromo representado por una fórmula de composición: CrOm ($1,5 < m < 3$), u óxido de cromo fluorado obtenido mediante la fluoración del óxido de cromo.
30

2. El procedimiento según el punto 1, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 330 a 380 °C, bajo una presión de 0,08 a 0,2 MPa, usando oxígeno en una cantidad de 0,1 a 1 mol, y fluoruro de hidrógeno en una cantidad de 4 a 30 mol, por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
35

3. Un procedimiento según el punto 1 o 2, que comprende además las etapas de:
separar una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en un componente A que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, un componente B que comprende 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y un componente C que
40 comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
suministrar el/los componente(s) A y/o B al 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usado como material de partida.

4. Un procedimiento según el punto 1 o 2, que comprende además las etapas de:
45 separar una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en un componente A que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, un componente B que comprende 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y un componente C que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno,
50 recoger el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano del componente B, y
suministrar el/los componente(s) A y/o C al 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usado como material de partida.

El procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno según la invención se describe a continuación en detalle.

55 En el procedimiento de la presente invención, se hace reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que se usa como material de partida, con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador específico y oxígeno.

(1) Compuesto de material de partida

60 El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que se usa como material de partida es un compuesto conocido obtenido fácilmente a escala industrial. Un compuesto de este tipo se obtiene, por ejemplo, realizando fluoración y deshidrocloración en presencia de fluoruro de hidrógeno, usando $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (240ab) etc. como material de partida.

(2) Catalizador

En la presente invención, puede usarse como catalizador óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrOm , en la que m está en el intervalo de $1,5 < m < 3$, u óxido de cromo fluorado obtenido mediante la fluoración del óxido de cromo mencionado anteriormente.

- 5 Usando un catalizador específico de este tipo, se hace reaccionar el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de oxígeno, obteniendo de ese modo el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo con alta selectividad.

- 10 En el catalizador de óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrOm , m está en el intervalo de $1,5 < m < 3$, preferiblemente $1,8 \leq m \leq 2,5$, y más preferiblemente $2,0 \leq m \leq 2,3$. Un ejemplo del método de preparación de un óxido de cromo de este tipo es tal como sigue:

- 15 En primer lugar, se mezclan una solución acuosa de sal de cromo (nitrato de cromo, cloruro de cromo, alumbre de cromo, sulfato de cromo, o similar) y amoníaco acuoso para obtener un precipitado de hidróxido de cromo. Por ejemplo, puede obtenerse un precipitado de hidróxido de cromo añadiendo, a una solución acuosa de nitrato de cromo al 5,7%, amoníaco acuoso al 10% gota a gota en una cantidad de desde 1 hasta aproximadamente 1,2 equivalentes de amoníaco por equivalente de nitrato de cromo. Las propiedades del hidróxido de cromo pueden controlarse mediante la velocidad de reacción durante la precipitación. La velocidad de reacción es preferiblemente rápida; y cuanto más rápida sea la velocidad de reacción, mejor será la actividad catalítica. La velocidad de reacción
20 varía dependiendo de la temperatura de la solución de reacción, del procedimiento de mezclado (velocidad de mezclado) del amoníaco acuoso, de las condiciones de agitación, etc. Por consiguiente, ajustando estas condiciones, se controla la velocidad de reacción.

- 25 El precipitado obtenido se filtra, se lava y después se seca. El secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, en aire, a de aproximadamente 70 a aproximadamente 200 °C, particularmente a aproximadamente 120 °C, durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 horas, en particular aproximadamente 12 horas. Se hace referencia al producto en esta fase como que está en un estado de hidróxido de cromo. Posteriormente, se disgrega el producto para dar un polvo. La velocidad de la precipitación se ajusta de manera que el polvo disgregado (por ejemplo, que tiene un diámetro de partícula de 1.000 μm o menos, y el 95% del polvo disgregado que tiene un diámetro de
30 partícula de desde 46 hasta 1.000 μm) tenga una densidad de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,1 g/ml, preferiblemente de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0 g/ml. No se prefiere una densidad de polvo de menos de 0,6 g/ml, ya que la resistencia del gránulo será insuficiente. A la inversa, tampoco se prefiere una densidad de polvo de más de 1,1 g/ml, ya que la actividad de catalizador se degradará, y los gránulos se romperán fácilmente. El área superficial específica del polvo es preferiblemente de aproximadamente 100 m^2/g o más, y más
35 preferiblemente de aproximadamente 120 m^2/g o más, en condiciones de desgasificación a 200 °C durante 80 minutos. Se hace referencia al área superficial específica usada en el presente documento como valor medido por el método BET.

- 40 El polvo de hidróxido de cromo obtenido se forma en gránulos por medio de una máquina de preparación de comprimidos. Si es necesario, el polvo de hidróxido de cromo puede mezclarse con grafito en una cantidad de aproximadamente el 3% en peso o menos. Los gránulos pueden tener un diámetro de, por ejemplo, aproximadamente 3,0 mm, y una altura de aproximadamente 3,0 mm. Los gránulos preferiblemente tienen una resistencia a la compresión (resistencia del gránulo) de aproximadamente $210 \pm 40 \text{ kg/cm}^2$. Una resistencia a la compresión excesivamente alta disminuye la eficiencia de contacto del gas disminuyendo la actividad catalítica, y
45 hace que los gránulos se rompan fácilmente. A la inversa, una resistencia a la compresión excesivamente baja hace que los gránulos se pulvericen fácilmente, dificultando el manejo.

- Los gránulos formados se calcinan en una atmósfera inerte, por ejemplo, en una corriente de nitrógeno, para producir un óxido de cromo amorfo. La temperatura de calcinación es preferiblemente de 360 °C o más. Cuando la
50 temperatura es excesivamente alta, los gránulos cristalizarán. Por esta razón, la temperatura es preferiblemente lo más alta posible dentro de un intervalo que pueda prevenir la cristalización. Por ejemplo, la calcinación puede realizarse a de aproximadamente 380 a aproximadamente 460 °C, preferiblemente a aproximadamente 400 °C, durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas, preferiblemente durante aproximadamente 2 horas.

- 55 El área superficial específica del óxido de cromo calcinado puede ser de aproximadamente 170 m^2/g o más, preferiblemente de aproximadamente 180 m^2/g o más, y más preferiblemente de aproximadamente 200 m^2/g o más. El límite superior del área superficial específica puede ser de aproximadamente 240 m^2/g , y más preferiblemente de aproximadamente 220 m^2/g . Un área superficial específica de más de 240 m^2/g da como resultado una velocidad de deterioro aumentada, en vez de actividad catalítica potenciada. A la inversa, un área superficial específica de menos
60 de 170 m^2/g da como resultado una actividad catalítica disminuida, y por tanto no se prefiere.

- Un óxido de cromo fluorado puede prepararse según el método dado a conocer en la publicación de patente japonesa no examinada n.º H5-146680. Por ejemplo, el óxido de cromo obtenido mediante el método anterior se somete a fluoración con fluoruro de hidrógeno (tratamiento con HF) para obtener de ese modo un óxido de cromo
65 fluorado. La temperatura de fluoración puede ajustarse de manera que el agua que va a generarse no se condense (por ejemplo, aproximadamente 150 °C a 0,1 MPa). El límite superior de la temperatura puede ajustarse a un valor

en el que el catalizador no experimente cristalización debido al calor de la reacción. La presión durante la fluoración no está limitada, pero es preferiblemente la misma que la presión para la reacción catalítica. La temperatura de fluoración puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 460 °C.

- 5 El área superficial del catalizador se reduce mediante tratamiento de fluoración. En general, un área superficial específica mayor conduce a una actividad catalítica superior. El área superficial específica tras la fluoración puede ser preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 130 m²/g, y más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 100 m²/g, pero no está limitada a este intervalo.
- 10 La reacción de fluoración del óxido de cromo puede llevarse a cabo suministrando fluoruro de hidrógeno a un reactor que contiene óxido de cromo, antes de la reacción para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Tras someter el óxido de cromo a fluoración como anteriormente, el material de partida se suministra al reactor, haciendo avanzar de ese modo la reacción para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 15 La fluoración puede realizarse en cualquier grado, pero el contenido en flúor es preferiblemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30% en peso.

Los catalizadores de cromo dados a conocer en la publicación de patente japonesa no examinada n.º H11-171806 también pueden usarse como catalizador de óxido de cromo o catalizador de óxido de cromo fluorado.

- 20 Específicamente, los catalizadores de cromo, que están en un estado amorfo, comprenden un compuesto de cromo como componente principal, al que se le añade al menos un elemento de metal seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, cobalto, níquel y aluminio, en el que la valencia promedio del cromo en el compuesto de cromo es +3,5 o más y +5,0 o menos.
- 25 El catalizador que comprende el óxido de cromo u óxido de cromo fluorado mencionado anteriormente puede soportarse sobre un portador tal como alúmina, carbón activado, y similares.

(3) Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

- 30 En el procedimiento de la presente invención, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que se usa como material de partida se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de oxígeno y un catalizador que comprende el óxido de cromo u óxido de cromo fluorado.

- 35 La realización específica del procedimiento de tratamiento no está particularmente limitada. Por ejemplo, se coloca un catalizador en el interior de un reactor de flujo tubular, y entonces se introducen como material de partida 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno en el reactor junto con oxígeno que va a hacerse reaccionar en una fase gaseosa. Los ejemplos de los reactores de flujo incluyen reactores adiabáticos, reactores multitubulares enfriados usando un medio de transmisión de calor, y similares. Los reactores que pueden usarse en el presente documento están hechos preferiblemente de un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como Hastelloy, Inconel, Monel, o similar
- 40

El material de partida mencionado anteriormente puede suministrarse al reactor tal como es, o después de haberse diluido con un gas inerte, tal como nitrógeno, helio, argón, o similar.

- 45 Las condiciones de reacción no están particularmente limitadas; sin embargo, la temperatura de reacción está generalmente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 °C, preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 °C, y más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 380 °C. Cuando la temperatura de reacción es mayor que el intervalo anterior, se aumenta la cantidad de subproducto desfavorable; mientras que cuando la temperatura de reacción es menor que el intervalo anterior, se disminuye la velocidad de conversión del material de partida. Por tanto, no se prefiere una temperatura de reacción fuera del intervalo anterior.
- 50

- 55 La cantidad de suministro de oxígeno puede fijarse a de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 mol por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Cuando la cantidad de oxígeno es baja, el efecto de mejora en la selectividad es bajo, mientras que cuando la cantidad de oxígeno es excesivamente alta, el oxígeno se hace reaccionar con cloruro de hidrógeno para generar agua y cloro, que hace avanzar reacciones secundarias desfavorables debido al cloro generado. Por tanto, no se prefiere una cantidad de suministro de oxígeno fuera del intervalo anterior.

- 60 La cantidad de suministro de fluoruro de hidrógeno puede fijarse generalmente a de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 100 mol por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

- 65 Para potenciar la selectividad del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo, se prefiere suministrar oxígeno en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8 mol, y fluoruro de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 mol por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; y es más preferible suministrar oxígeno en una cantidad de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,7 mol, y fluoruro de hidrógeno en una cantidad de aproximadamente 6 a aproximadamente 20 mol por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

La temperatura de reacción está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 380 °C, y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 330 °C a aproximadamente 380 °C. La presión durante la reacción es preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,2 MPa; una presión en torno a la presión atmosférica es más preferible.

Usando el óxido de cromo específico, o el óxido de cromo fluorado como catalizador, y ajustando la cantidad de suministro de oxígeno, la cantidad de suministro de fluoruro de hidrógeno, la temperatura de reacción y la presión en el intervalo mencionado anteriormente, puede obtenerse el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo con una selectividad particularmente alta, por ejemplo, una selectividad de aproximadamente el 65% o más.

El tiempo de reacción no está particularmente limitado, pero el tiempo de contacto, que está representado por W/F_0 , es generalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 g·s/cc, y preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 50 g·s/cc. W/F_0 representa una proporción de una cantidad de llenado de catalizador W (g) con respecto a la velocidad de flujo total (F_0) (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa: cc/s) del gas de material de partida que fluye hacia un sistema de reacción. La velocidad de flujo total (F_0) se refiere a la velocidad de flujo del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, fluoruro de hidrógeno y oxígeno.

(4) Mezcla de reacción

Según el método anterior, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo puede obtenerse con alta selectividad, es decir, una selectividad que supera el 65%, ajustando adecuadamente las condiciones de reacción.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo puede aislarse de la mezcla de reacción usando medios de aislamiento conocidos, tales como destilación, separación de líquidos, extracción, destilación extractiva, etc. El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno resultante puede usarse eficazmente como constituyente de un refrigerante o refrigerante mixto que puede usarse como una alternativa de clorofluorocarbono.

(5) Procedimiento de circulación

El producto obtenido mediante el procedimiento de la presente invención incluye el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno objetivo y el subproducto principal 1,1,1,2,2-pentafluoropropano representado por la fórmula química: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$ (HFC-245cb). Además de lo anterior, el producto también incluye 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze-E+Z), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd-E+Z), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), etc. De estos, el subproducto principal 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en sí mismo es un útil compuesto como producto intermedio que puede convertirse en diversos compuestos. Adicionalmente, suministrando 1,1,1,2,2-pentafluoropropano que se aísla de la mezcla de reacción con respecto al material de partida 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, puede potenciarse el rendimiento de reacción completo.

No existe una limitación en cuanto al método para suministrar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. Por ejemplo, el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano puede suministrarse mediante el siguiente método.

En primer lugar, el producto obtenido mediante el procedimiento según la presente invención se separa en un componente A que contiene el material de partida 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, un componente B que contiene 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y un componente C que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

El método de separación no está particularmente limitado, y puede seleccionarse adecuadamente de, por ejemplo, destilación, separación de líquidos, extracción, destilación extractiva, etc.

En particular, cuando la separación se lleva a cabo mediante destilación, se recoge el componente A que contiene el material de partida 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233xf) (punto de ebullición: 14 °C), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd-E+Z) (punto de ebullición del isómero E: 17 °C, isómero Z: 35 °C), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) (punto de ebullición: 15 °C) y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze-Z) (punto de ebullición del isómero Z: 9 °C) del fondo de la columna de destilación; se recoge el componente B que contiene 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze-E) (punto de ebullición del isómero E: -19 °C) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) (punto de ebullición: -18 °C) del centro de la columna de destilación; y se recoge el componente C que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) (punto de ebullición: -28,3 °C) de la parte superior de la columna de destilación. Dado que fluoruro de hidrógeno (punto de ebullición: 19,4 °C) forma un azeótropo con 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, se contiene fluoruro de hidrógeno tanto en el componente en la parte superior de la columna como el componente en el fondo de la columna. El fluoruro de hidrógeno puede retirarse lavando con agua o similar antes del tratamiento de separación mencionado anteriormente.

Cada uno de los componentes obtenidos según lo anterior, por ejemplo, se trata según el diagrama de flujo de la Fig. 1, recogiendo de ese modo el producto objetivo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Según el diagrama de flujo de la Fig. 1, el componente C en la parte superior de la columna de destilación 1 se transfiere a la columna de destilación 2 para someterse a destilación, permitiendo que el producto objetivo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se recoja de la parte

superior de la columna de destilación. El componente B en el centro de la columna de destilación se transfiere a un reactor de fluoración, permitiendo que el subproducto 1,1,1,2,2-pentafluoropropano se suministre al material de partida para su uso eficaz. El componente A en el fondo de la columna de destilación también se transfiere al reactor de fluoración para suministrarse al material de partida, permitiendo que el material de partida 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sin reaccionar en el componente A se use eficazmente.

Según el diagrama de flujo de la Fig. 2, puede aislarse 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y usarse eficazmente. Por tanto, el procedimiento de la presente invención también puede aplicarse a la producción de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. Según el diagrama de flujo de la Fig. 2, el componente B en el centro de la columna de destilación 1 se transfiere a la columna de destilación 2 para someterse a destilación, permitiendo que 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) se recoja del fondo de la columna de destilación. El componente A en el fondo de la columna de destilación 1 y el componente C en la parte superior de la columna de destilación 1 pueden usarse eficazmente suministrándolos al reactor de fluoración.

Cuando se aísla 1,1,1,2,2-pentafluoropropano según el diagrama de flujo de la Fig. 2, se prefiere fijar la cantidad de suministro de fluoruro de hidrógeno a de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 mol por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y la temperatura de reacción a de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 330 °C, en el procedimiento de producción según la presente invención. Empleando tales condiciones de reacción, se aumenta la selectividad del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, garantizando así la producción eficaz de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano.

Efectos ventajosos de la invención

El procedimiento de la presente invención garantiza la producción eficaz y selectiva de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de flujo que muestra una realización del procedimiento de producción de la presente invención.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra otra realización del procedimiento de producción de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

A continuación, en el presente documento, se describe la presente invención en detalle con referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

Producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

Se colocó una cantidad de catalizador de 13,7 g (contenido en flúor: aproximadamente el 15,0% en peso) obtenida sometiendo un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{2,0}$ a tratamiento de fluoración en un reactor tubular Hastelloy que tenía un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Mientras se mantenía el reactor a presión atmosférica (0,1 MPa) a 360 °C, se suministraron 76 cc/min de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 1 hora, y después se suministraron 2,4 cc/min de oxígeno (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 0,5 horas. Después de eso, mientras se continuaba el suministro de HF y oxígeno, se suministró 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a una velocidad de 4,7 cc/min (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa), y se cambió la temperatura del reactor a 365 °C; de ese modo se inició una reacción. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 16, la cantidad de oxígeno fue del 50% en moles en relación con 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y el tiempo de contacto (W/F_0) fue de 10 g·s/cc. 45 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 1 muestra los resultados.

Las estructuras de los productos resultantes fueron las siguientes.

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf)

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb)

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

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFC-1234ze-E)

$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFC-1234ze-Z)

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

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

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

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC-245fa)

Ejemplo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se cambió la velocidad de flujo del oxígeno a 0,9 cc/min. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 16, la cantidad de oxígeno fue del 20% en moles en relación con 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y el tiempo de contacto (W/F_0) fue de 10 g•s/cc. 29 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 3

Se colocó una cantidad de catalizador de 8,4 g (contenido en flúor: aproximadamente el 15,0% en peso) obtenida sometiendo un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{2,0}$ a tratamiento de fluoración en un reactor tubular Hastelloy que tenía un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Mientras se mantenía el reactor a presión atmosférica (0,1 MPa) a 345 °C, se suministraron 76 cc/min de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 1 hora, y después se suministraron 1,9 cc/min de oxígeno (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 0,5 horas. Después de eso, mientras se continuaba el suministro de HF y oxígeno, se suministró 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a una velocidad de 9,6 cc/min (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa), y se cambió la temperatura del reactor a 350 °C; de ese modo se inició una reacción. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 8, la cantidad de oxígeno fue del 20% en moles en relación con 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y el tiempo de contacto (W/F_0) fue de 5,8 g•s/cc. 45 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 4

Se colocó una cantidad de catalizador de 27,6 g (contenido en flúor: aproximadamente el 15,0% en peso) obtenida sometiendo un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{2,0}$ a tratamiento de fluoración en un reactor tubular Hastelloy que tenía un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Mientras se mantenía el reactor a presión atmosférica (0,1 MPa) a 370 °C, se suministraron 154 cc/min de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 1 hora, y después se suministraron 1,9 cc/min de oxígeno (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 0,5 horas. Después de eso, mientras se continuaba el suministro de HF y oxígeno, se suministró 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a una velocidad de 11,6 cc/min (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa), y se cambió la temperatura del reactor a 380 °C; de ese modo se inició una reacción. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 13, la cantidad de oxígeno fue del 16% en moles en relación con 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y el tiempo de contacto (W/F_0) fue de 10 g•s/cc. 22 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo comparativo 1

Se colocó una cantidad de catalizador de 16,8 g (contenido en flúor: aproximadamente el 15,0% en peso) obtenida sometiendo un óxido de cromo representado por la fórmula de composición $\text{CrO}_{2,0}$ a tratamiento de fluoración en un reactor tubular Hastelloy que tenía un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Mientras se mantenía el reactor a presión atmosférica (0,1 MPa) a 340 °C, se suministraron 40 cc/min de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 1 hora, y no se suministró oxígeno. Después de eso, mientras se continuaba el suministro de HF, se suministró 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a una velocidad de 12,0 cc/min (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa), y se cambió la temperatura del reactor a 350 °C; de ese modo se inició una reacción. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 3,3, y el tiempo de contacto (W/F_0) fue de 19 g•s/cc. 7 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo comparativo 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto que se cambió la temperatura de reacción a 300 °C. 10 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 1 muestra los resultados del análisis.

Tabla 1

	Ejemplo				Ejemplo comparativo	
	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. Comp.5	Ej. Comp.6
Temperatura de reacción (°C)	365	365	350	380	350	300
Tiempo de reacción (h)	45	29	45	22	7	10
Proporción molar de HF	16	16	8	13	3	3
W/F ₀ (g•s/cc)	10	10	5,8	10	19	19
Cantidad de O ₂ (% en moles)	50	20	20	16	0	0
Conversión de CF ₃ CCl=CH ₂ (%)	37,8	24,9	6,2	40,8	3,5	1,4
Selectividad de producto (%)						
HFC-1234yf	75,2	76,7	79,3	68,7	61,4	48,4
HFC-245cb	15,3	15,6	12,4	13,7	12,9	17,7
HFC-1243zf	0,1	0,1	0,1	0,3	8,8	1,9
HFC-1234ze-E	1,9	1,8	3,1	5,6	1,8	0,7
HFC-1234ze-Z	1,4	1,3	0,7	1,5	1,1	0,0
HCFC-1233zd-E	1,5	1,0	0,5	3,4	1,4	0,0
HCFC-1233zd-Z	0,3	0,2	0,1	0,5	0,0	0,0
HCFC-1223xd	0,3	0,2	0,1	0,9	0,1	0,6
HFC-245fa	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
Otros	3,9	3,0	3,6	5,3	12,5	30,7

La tabla 1 muestra que, según los ejemplos 1 a 4, se obtuvo HFC-1234yf con alta selectividad, y se mantuvo baja la generación de subproductos desfavorables. La tabla 1 también revela que, según los ejemplos comparativos 1 y 2, se obtuvo 1234yf a un rendimiento bajo, y la cantidad de subproductos desfavorables fue alta.

Ejemplo 5

Se colocó una cantidad de catalizador de 19,1 g (contenido en flúor: aproximadamente el 15,0% en peso) obtenida sometiendo un óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrO_{2,0} a tratamiento de fluoración en un reactor tubular Hastelloy que tenía un diámetro interior de 15 mm y una longitud de 1 m. Mientras se mantenía el reactor a presión atmosférica (0,1 MPa) a 290 °C, se suministraron 46 cc/min de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 1 hora, y después se suministraron 1,9 cc/min de oxígeno (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 0,5 horas. Después de eso, mientras se continuaba el suministro de HF y oxígeno, se suministró 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a una velocidad de 11,6 cc/min (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa), y se cambió la temperatura del reactor a 300 °C; de ese modo se inició una reacción. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 4, la cantidad de oxígeno fue del 16% en moles en relación con 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y el tiempo de contacto (W/F₀) fue de 19 g•s/cc. 4 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 2 muestra los resultados del análisis.

Ejemplo 6

Se colocó una cantidad de catalizador de 33,1 g (contenido en flúor: aproximadamente el 15,0% en peso) obtenida sometiendo un óxido de cromo representado por la fórmula de composición CrO_{2,0} a tratamiento de fluoración en un reactor tubular Hastelloy que tenía un diámetro interior de 20 mm y una longitud de 1 m. Mientras se mantenía el reactor a presión atmosférica (0,1 MPa) a 240 °C, se suministraron 80 cc/min de fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 1 hora, y después se suministraron 1,9 cc/min de oxígeno (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) y 238 cc/min de nitrógeno (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa) al reactor durante 0,5 horas. Después de eso, mientras se continuaba el suministro de HF, oxígeno y nitrógeno se suministró 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a una velocidad de 12,0 cc/min (velocidad de flujo a 0 °C, 0,1 MPa), y se cambió la temperatura del reactor a 250 °C; de ese modo se inició una reacción. La proporción molar de HF con respecto a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fue de 7, la cantidad de oxígeno fue del 16% en moles en relación con 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y el tiempo de contacto (W/F₀) fue de 6 g•s/cc. 21 horas después, se analizó el flujo de salida del reactor usando cromatografía de gases. La tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2

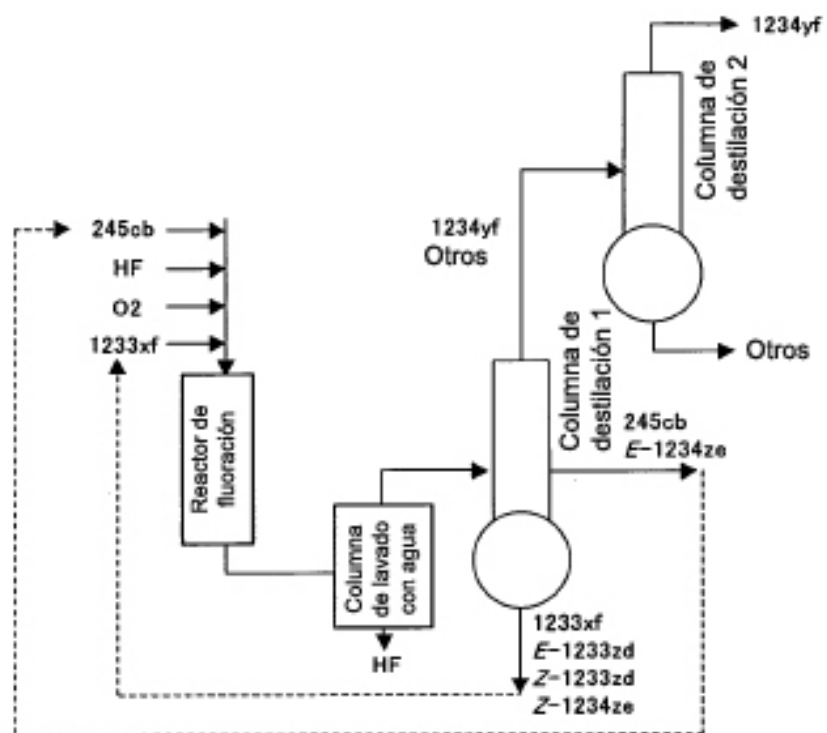
	Ejemplo	
	Ej. 5	Ej. 6
Temperatura de reacción (°C)	300	250
Tiempo de reacción (h)	4	21
Proporción molar de HF	4	7
W/F ₀ (g•s/cc)	19	6
Cantidad de O ₂ (% en moles)	16	16
Conversión de CF ₃ CCl=CH ₂ (%)	9,2	5,9

Selectividad de producto (%)		
HFC-1234yf	44,0	26,9
HFC-245cb	48,6	60,6
HFC-1243zf	0,1	0,0
HFC-1234ze-E	0,2	0,3
HFC-1234ze-Z	0,1	0,1
HCFC-1233zd-E	0,4	0,8
HCFC-1233zd-Z	0,1	0,2
HCFC-1223xd	0,1	0,7
HFC-245fa	0,0	0,1
Otros	6,4	10,3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en presencia de oxígeno y un catalizador que comprende óxido de cromo representado por una fórmula de composición: CrO_m ($1,5 < m < 3$), u óxido de cromo fluorado obtenido mediante la fluoración del óxido de cromo.
5
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 330 a 380 °C, bajo una presión de 0,08 a 0,2 MPa, usando oxígeno en una cantidad de 0,1 a 1 mol, y fluoruro de hidrógeno en una cantidad de 4 a 30 mol, por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
10
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además las etapas de:
15
separar una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en un componente A que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, un componente B que comprende 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y un componente C que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
suministrar el/los componente(s) A y/o B al 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usado como material de partida.
20
4. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además las etapas de:
separar una mezcla de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en un componente A que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, un componente B que comprende 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y un componente C que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno,
25
recoger el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano del componente B, y
suministrar el/los componente(s) A y/o C al 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usado como material de partida.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

