

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 204**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 17/20</b>	(2006.01) <b>B01J 37/06</b>	(2006.01)
<b>C07C 17/25</b>	(2006.01) <b>B01J 37/26</b>	(2006.01)
<b>C07C 21/18</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/02</b>	(2006.01)	
<b>B01J 23/26</b>	(2006.01)	
<b>B01J 27/132</b>	(2006.01)	
<b>B01J 35/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)	
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)	
<b>B01J 37/03</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/JP2013/052120**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13111911**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13704241 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2807137**

54 Título: **Procedimiento para producir una olefina que contiene flúor**

30 Prioridad:

**25.01.2012 US 201261590500 P**  
**30.05.2012 US 201261653006 P**  
**21.09.2012 US 201261703951 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.07.2017**

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:

**KARUBE, DAISUKE;**  
**CHAKI, TAKEHIRO;**  
**NISHIUMI, MASAMI;**  
**SHIBANUMA, TAKASHI y**  
**ARAI, MASASHI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 625 204 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 una olefina que contiene flúor

#### 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir olefina que contiene flúor.

#### 10 Técnica anterior

10 Las fluoroolefinas representadas por la fórmula  $CF_3(CX_2)_nCF=CH_2$ , la fórmula  $CF_3(CX_2)_nCH=CHF$  o similares son compuestos que tienen una estructura útil como diversos materiales funcionales, disolventes, refrigerantes, agentes expansor y los monómeros para polímeros funcionales o materiales de partida de dichos monómeros. Por ejemplo, las fluoroolefinas se usan como monómeros para modificar un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno. Además, de  
15 las fluoroolefinas mencionadas anteriormente, el compuesto representado por  $CF_3CF=CH_2$  (HFO-1234yf) y el compuesto representado por  $CF_3CH=CHF$  (HFO-1234ze) últimamente han generado interés, ya que ofrecen perspectivas prometedoras como refrigerantes con bajo potencial de calentamiento global.

20 Como procedimientos para producir las fluoroolefinas representadas por las fórmulas anteriores, se ha informado de muchos procedimientos en los que un material de partida alcano que contiene cloro o alqueno que contiene cloro que tiene el mismo número de átomos de carbono que una fluoroolefina objetivo se hace reaccionar con un agente fluorante tal como un fluoruro de hidrógeno anhidro en presencia de un catalizador. En estos procedimientos se usan como catalizadores, catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de antimonio, etc. En particular, se usan ampliamente catalizadores de óxido de cromo debido a su facilidad de uso industrial (por ejemplo, documento de  
25 patente 1).

Sin embargo, la conversión de un material de partida no es particularmente alta cuando se usa un catalizador de óxido de cromo; en este caso, se necesita dispositivo de reacción enorme para obtener una cantidad de producción suficiente por unidad de tiempo, y no es económico en vista del coste de del dispositivo y del coste de explotación.  
30

Además, cuando se usa un catalizador de óxido de cromo se generan varios subproductos, que algunas veces no pueden convertirse en productos objetivo, lo que origina problemas tales como una reducción del rendimiento de la fluoroolefina objetivo, complicaciones en una etapa de purificación, incremento de los costes del dispositivo usado en la etapa de purificación y similares. Además, cuando se usa un catalizador de óxido de cromo, como la actividad se deteriora significativamente dependiendo de las condiciones, es necesario el uso de un inhibidor del deterioro de la actividad, que no se necesita en las reacciones convencionales, lo que lo convierte en una de las causas del incremento de los costes debido a un aumento de los subproductos y a una etapa de producción complicada.  
35

El documento de patente 2 divulga un procedimiento para producir una fluoroolefina haciendo reaccionar un alqueno o alcano que contiene halógeno con HF en presencia de un catalizador que contiene cromo y puede contener además una sal de metal tal como una sal de vanadio.  
40

El documento de patente 3 recomienda usar catalizadores de Cr-V mixtos en los que el vanadio y el cromo están predominantemente en el estado de oxidación III en la fluoración en fase gaseosa de hidrocarburos halogenados.  
45

#### Lista de referencias

##### Bibliografía de patentes

50 PTL 1: Documento WO 2010/123154

PTL 2: Documento US 2007/027348 A1

55 PTL 3: Documento AU 682 225 B2

#### Sumario de la invención

##### Problema técnico

60 La presente invención se realiza ante el estado actual del campo técnico mencionado anteriormente y el objeto principal es proporcionar un procedimiento para producir fluoroolefinas de manera eficiente usando un catalizador, que puedan usarse fácilmente en el campo industrial, mediante la mejora de la conversión del material de partida; la inhibición de la generación de impurezas, que origina problemas en la separación y el rendimiento; y la inhibición, además, del deterioro de la actividad del catalizador.  
65

##### Solución al problema

Los presentes inventores realizaron una amplia investigación para conseguir el objeto anterior. Como resultado, encontraron lo siguiente. Cuando se usa como catalizador óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 u óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5 para producir una fluoroolefina haciendo reaccionar un agente fluorante con un alcano que contiene cloro representado por una fórmula específica o un alqueno que contiene cloro representado por una fórmula específica, que se usa como material de partida, se mejora la conversión del material de partida y se aumenta la selectividad de la fluoroolefina objetivo, lo que permite una producción eficiente de fluoroolefina. En particular, cuando se usa como catalizador óxido de cromo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, u óxido de cromo fluorado que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, se mejora además la conversión del material de partida, se aumenta la selectividad de la fluoroolefina objetivo y puede inhibirse el deterioro del catalizador; por tanto, puede producirse una fluoroolefina de forma eficiente.

La presente invención se realizó como resultado de una investigación adicional basada en estos hallazgos.

Específicamente, la presente invención ofrece el siguiente procedimiento para producir una fluoroolefina.

Punto 1. Un procedimiento para producir una fluoroolefina representada por la fórmula (6)  $CF_3(CF_2)_nCA=CHB$ , en la que uno de A y B es F y el otro es H, n es un número entero de 0 a 2, con la condición de que n sea 0 cuando se usa un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5) como material de partida, que comprende

hacer reaccionar, en fase vapor, un agente fluorante y al menos un compuesto que contiene cloro en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 y óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5,

seleccionándose al menos un compuesto que contiene cloro del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1)  $CX_3(CX_2)_nCClYCH_2Z$ , en la que X es independientemente F o Cl, Y es H o F, cuando Y es H, Z es Cl o F, y cuando Y es F, Z es H, y n es un número entero de 0 a 2; un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2)  $CX_3(CX_2)_nCH_2CHX_2$ , en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl, y n es un número entero de 0 a 2; un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3)  $CX_3(CX_2)_nCCl=CH_2$ , en la que X es independientemente F o Cl, y n es un número entero de 0 a 2; un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4)  $CX_3(CX_2)_nCH=CHX$ , en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl, y n es un número entero de 0 a 2; y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5)  $CH_2XC(Cl)=CX_2$ , en la que X es independientemente F o Cl, caracterizándose además dicho procedimiento tal como se define en la reivindicación 1.

Punto 2. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el elemento del grupo 5 contenido en el catalizador es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en V y Nb.

Punto 3. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el elemento del grupo 5 contenido en el catalizador son dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta.

Punto 4. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el elemento del grupo 5 en el catalizador está contenido en una cantidad del 0,1 al 30 % en átomos basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador.

Punto 5. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el catalizador contiene vanadio en una cantidad del 0,1 al 6 % en átomos basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador.

Punto 6. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el agente fluorante es fluoruro de hidrógeno anhidro.

Punto 7. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el compuesto que contiene cloro usado como material de partida es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1)  $CX_3(CX_2)_nCClYCH_2Z$ , un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3)  $CX_3(CX_2)_nCCl=CH_2$  y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5)  $CH_2XC(Cl)=CX_2$ , y la fluoroolefina obtenida es un compuesto representado por la fórmula (6-1)  $CF_3(CF_2)_nCF=CH_2$  o una mezcla de un compuesto representado por la fórmula (6-1) y un compuesto representado por la fórmula (6-2)  $CF_3(CF_2)_nCH=CHF$ , en la que n en cada una de la fórmula (6-1) y la fórmula (6-2) es un número entero de 0 a 2, con la condición de que n sea 0 cuando se usa como material de partida el alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5).

Punto 8. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 7, en el que el compuesto que contiene cloro usado como material de partida es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en  $CF_3CHClCH_2Cl$  (HCFC-243db),  $CF_3CFCICH_3$  (HCFC-244bb),  $CCl_3CCl=CH_2$  (HCO-1230xf),  $CF_3CCl=CH_2$  (HCFO-

1233xf) y  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  (HCO-1230xa), y la fluoroolefina obtenida es  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) o una mezcla de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) y  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze).

5 Punto 9. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que el compuesto que contiene cloro usado como material de partida es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}_2\text{CHX}_2$  y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}=\text{CHX}$ , y la fluoroolefina obtenida es una fluoroolefina representada por la fórmula (6-2)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}=\text{CHF}$ , en la que n es un número entero de 0 a 2.

10 Punto 10. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 9, en el que el compuesto que contiene cloro usado como material de partida es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en  $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCO-1230zd) y  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd) y la fluoroolefina obtenida es  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze).

15 Punto 11. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 10, en el que el compuesto que contiene cloro usado como material de partida es  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd) y la fluoroolefina obtenida es  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze).

20 Punto 12. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 1, en el que la reacción se realiza en presencia de oxígeno, cloro, o tanto oxígeno como cloro.

Punto 13. El procedimiento para producir una fluoroolefina de acuerdo con el punto 12, en el que la reacción se realiza en presencia de oxígeno en una cantidad de 0,001 a 0,2 mol por mol del compuesto que contiene cloro usado como material de partida.

25 A continuación en el presente documento, se explica específicamente el procedimiento para producir una fluoroolefina de la presente invención.

#### 30 Material de partida

En la presente invención, se usa como material de partida al menos un compuesto que contiene cloro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CClYCH}_2\text{Z}$ , en la que X es independientemente F o Cl, Y es H o F, cuando Y es H, Z es Cl o F, y cuando Y es F, Z es H, n es un número entero de 0 a 2; un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}_2\text{CHX}_2$ , en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl, y n es un número entero de 0 a 2; un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CCl}=\text{CH}_2$ , en la que X es independientemente F o Cl, y n es un número entero de 0 a 2; un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}=\text{CHX}$ , en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl, y n es un número entero de 0 a 2; y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5)  $\text{CH}_2\text{XCCl}=\text{CX}_2$ , en la que X es independientemente F o Cl.

40 Haciendo reaccionar un compuesto que contiene cloro de este tipo como material de partida con un agente fluorante en presencia de un catalizador específico de acuerdo con las condiciones descritas a continuación, puede obtenerse con alta selectividad y alta conversión del material de partida una fluoroolefina representada por la fórmula (6)  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CA}=\text{CHB}$ , en la que uno de A y B es F y el otro es H, y n es un número entero de 0 a 2, con la condición de que n sea 0 cuando se usa como material de partida el alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5).

50 De los compuestos que contienen cloro representados por las fórmulas (1) a (5), son preferentes los compuestos en los que el número de átomos de carbono es 3, es decir, n es 0, ya que tienen un punto de ebullición apropiado para realizar una reacción en fase vapor. Los ejemplos preferentes de los compuestos en los que n es 0 incluyen  $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCC-240db),  $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-243db),  $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$  (HCFC-244bb) y similares como el alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1);  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  (HCC-240fa),  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  (HCFC-243fa) y similares como el alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2);  $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCO-1230xf),  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFO-1233xf) y similares como el alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3);  $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCO-1230zd),  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd) y similares como el alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4); y  $\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CCl}_2$  (HCO-1230xa) y similares como el alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5). De estos compuestos, son particularmente preferentes  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFO-1233xf) y  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd). HCFO-1233xf es un compuesto bien conocido y puede obtenerse fácilmente, por ejemplo, añadiendo cloro a 3,3,3-trifluoro-1-propeno para formar HCFC-243db, y luego sometiendo el HCFC-243db a deshidrocloración con álcali o similar.

60 En la presente invención, los materiales de partida mencionados anteriormente pueden usarse individualmente, o en una combinación de dos o más.

65 Catalizador

- 5 En el procedimiento para producir fluoroalqueno de la presente invención, puede usarse como catalizador al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 y óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5. En este caso, se considera que el elemento del grupo 5 contenido en el catalizador tiene un excelente efecto de sustitución de un átomo de cloro del material de partida, particularmente, un átomo de cloro en olefina, por un átomo de flúor en presencia de un agente fluorante. Haciendo reaccionar el material de partida mencionado anteriormente y un agente fluorante en presencia de un catalizador específico de este tipo, la fluoroolefina objetivo puede producirse con alta conversión del material de partida y alta selectividad.
- 10 En el óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 y el óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5, solo se necesita que al menos un elemento del grupo 5 esté presente simultáneamente con óxido de cromo u óxido de cromo fluorado, y el estado existencial del elemento del grupo 5 no está particularmente limitado. Por ejemplo, el elemento del grupo 5 puede distribuirse de manera no uniforme sobre la superficie del óxido de cromo u el óxido de cromo fluorado, o el elemento del grupo 5 puede mezclarse de manera uniforme con óxido de cromo u óxido de cromo fluorado. En estos casos, el elemento del grupo 5 puede estar presente como metal o en el estado de óxido, oxifluoruro o similar. Además, el elemento del grupo 5 puede combinarse parcial o completamente con un metal de cromo para formar un óxido complejo. El óxido de cromo u óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5 puede estar en estado cristalino o en estado amorfo, y preferentemente en estado cristalino. También puede usarse la mezcla de óxido de cromo en estado cristalino y óxido de cromo en estado amorfo.
- 15 Los ejemplos de los elementos del grupo 5 incluyen vanadio, niobio, tantalio y similares. Son preferentes vanadio, niobio y similares, puesto que están disponibles fácilmente y presentan alto rendimiento. En particular, es preferente el niobio. Los elementos del grupo 5 pueden estar contenidos individualmente, o en una combinación de dos o más.
- 20 En el catalizador usado en la presente invención, el elemento del grupo 5 está presente en un estado tetravalente o pentavalente. Como material de partida para producir un catalizador, puede usarse un compuesto que contiene un elemento del grupo 5 de valencia 0 a trivalente, y el elemento del grupo 5 puede oxidarse en la etapa de producción del catalizador para alcanzar un estado de tetravalente a pentavalente.
- 25 En la presente invención, se usa preferentemente como catalizador al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en óxido de cromo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta entre los elementos del grupo 5, y óxido de cromo fluorado que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta entre los elementos del grupo 5. Cada uno del V, Nb y Ta contenidos en el óxido de cromo se considera que tiene un efecto excelente de sustitución de un átomo de cloro del material de partida, particularmente un átomo de cloro en olefina por un átomo de flúor en presencia de un agente fluorante. Por este motivo, haciendo reaccionar el material de partida mencionado anteriormente y un agente fluorante en presencia de un catalizador que contiene óxido de cromo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, u óxido de cromo fluorado que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, puede formarse una fluoroolefina objetivo a una conversión del material de partida más alta y una selectividad más alta.
- 30 El óxido de cromo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta puede ser un óxido en el que el óxido de cromo es un material de base y contiene dos o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta además de cromo. El óxido de cromo puede estar en estado amorfo o en estado cristalino. El estado existencial de V, Nb y Ta no está particularmente limitado, y V, Nb y Ta pueden estar presentes en estado de óxido, o soportados sobre óxido de cromo, que se usa como material de base, en el estado de un metal individual aislado o ion. En particular, es preferente que al menos parte de V, Nb y Ta formen un óxido. Cuando V, Nb y/o Ta están presentes como un óxido además de Cr, pueden estar presentes como diversos óxidos tales como óxido de cromo, óxido de niobio, óxido de vanadio, óxido de tantalio, óxido complejo de CrV, óxido complejo de CrNb, óxido complejo de CrTa, óxido complejo de NbV, óxido complejo de NbTa, óxido complejo de VTa, óxido complejo de CrNbV, óxido complejo de CrNbTa y óxido complejo de CrVTa. Aunque estos óxidos pueden estar en estado amorfo o en estado cristalino, es preferente un estado cristalino. También puede usarse una mezcla de un óxido en estado amorfo y un óxido en estado cristalino. Obsérvese que un óxido en estado cristalino en la presente invención se refiere a un óxido que tiene un tamaño de cristalita de aproximadamente 2 nm o más, que puede medirse mediante XRD.
- 35 40 45 50 55
- 60 En el óxido de cromo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, es particularmente preferente que dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr, Nb, V y Ta formen al menos un óxido complejo, y que al menos parte del óxido complejo contenido en el catalizador esté cristalizado.
- 65 El óxido de cromo fluorado que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta puede formarse mediante fluoración del óxido de cromo amorfo o cristalino que contiene dos o más elementos seleccionados de V, Nb y Ta. En particular, es preferente un catalizador obtenido mediante fluoración de un catalizador de óxido de cromo en el que dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr, Nb, V y Ta forman al menos un óxido complejo, y es preferente un catalizador en el que al menos parte del óxido complejo está cristalizado.

La cantidad del elemento del grupo 5 contenida en el catalizador no está limitada. Aunque el elemento del grupo 5 tiene un efecto de mejora de la conversión del material de partida y la selectividad del material objetivo, existe una tendencia de reducción de la selectividad cuando la cantidad que va a añadirse es demasiado grande. Por este motivo, para mantener un alto nivel de selectividad al tiempo que presenta el efecto de mejora en la conversión, la cantidad del elemento del grupo 5 es preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 30 % en átomos, más preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 25 % en átomos, e incluso más preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 10 % en átomos basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador. Cuando el catalizador contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, la cantidad total de los elementos puede estar dentro del intervalo mencionado anteriormente.

Cuando V (vanadio) está contenido como elemento del grupo 5, debido a que una cantidad demasiado grande de V provoca una tendencia de disminución de la selectividad, la cantidad de V es preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 6 % en átomos, y más preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 5 % en átomos basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador.

#### Procedimiento de producción del catalizador

El procedimiento para producir el catalizador explicado anteriormente no está particularmente limitado. Los ejemplos del procedimiento para producir óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 incluyen un procedimiento que comprende añadir óxido de cromo, o hidróxido de cromo como precursor del óxido de cromo, a una disolución que contiene un elemento del grupo 5 para impregnar el elemento del grupo 5, retirar el disolvente y calcinar el residuo (procedimiento de impregnación); un procedimiento que comprende precipitar Cr y un elemento del grupo 5 como hidróxido, sal de amonio, carbonato, hidrogenocarbonato, etc., a partir de una disolución que contiene el Cr y el elemento del grupo 5, y lavar, secar y luego calcinar los precipitados (procedimiento de coprecipitación); un procedimiento que comprende someter una disolución que contiene Cr y un elemento del grupo 5 a una reacción de síntesis hidrotérmica para precipitar el Cr y el elemento del grupo 5 a partir de la disolución, calcinando luego los precipitados separados (procedimiento de síntesis hidrotérmica); un procedimiento que comprende mezclar físicamente sales que contienen Cr y un elemento del grupo 5, óxidos que contienen Cr y un elemento del grupo 5 o similares usando un mortero, etc., y, si es necesario, calcinar la mezcla (procedimiento de amasado); etc. Además, pueden usarse los siguientes procedimientos (depósito químico en fase de vapor, procedimiento de CVD y similares), en los que una sal metálica de un elemento del grupo 5 con capacidad de sublimación, tal como cloruro de niobio, cloruro de vanadio o cloruro de tantalio, se mezcla físicamente con óxido de cromo usando un mortero, etc., después lo cual se calienta la mezcla hasta la temperatura de sublimación de la sal metálica con capacidad de sublimación y se deposita la sal metálica sublimada sobre el óxido de cromo y, si es necesario, la sal metálica se descompone de modo que metal o el óxido de metal esté soportado sobre el óxido de cromo.

De estos procedimientos, a continuación se explican los procedimientos típicos en detalle.

#### (a) Procedimiento de impregnación

En primer lugar, se mezcla una disolución acuosa de sal de cromo (nitrato de cromo, cloruro de cromo, alúmina de cromo, sulfato de cromo y acetato de cromo) con amoníaco acuoso para obtener precipitados de hidróxido de cromo. Por ejemplo, se le añade gota a gota aproximadamente de 1 a 1,2 equivalentes de amoníaco acuoso a un 10 % por equivalente de nitrato de cromo a una disolución acuosa de nitrato de cromo a un 5,7 % para obtener precipitados de hidróxido de cromo.

Se sumerge el hidróxido de cromo obtenido en una disolución que contiene un elemento del grupo 5, y luego se evapora el disolvente al tiempo que se agita suficientemente la disolución, para obtener de este modo un sólido en el que se impregna el elemento del grupo 5 en el hidróxido de cromo. La disolución que contiene un elemento del grupo 5 puede obtenerse disolviendo una sal soluble de un elemento del grupo 5 en un disolvente tal como agua, alcohol y un ácido orgánico, por ejemplo, ácido carboxílico. Como procedimiento de evaporación del disolvente después de sumergir el hidróxido de cromo en una disolución que contiene un elemento del grupo 5, puede usarse un procedimiento para calentar la disolución en una placa de secado, etc. y un procedimiento para evaporar el disolvente calentando la disolución mientras se reduce la presión usando un evaporador. El procedimiento puede seleccionarse de forma idónea de acuerdo con propiedades tales como el punto de ebullición del disolvente.

Posteriormente, se seca el sólido mencionado anteriormente.

El secado puede realizarse, por ejemplo, al aire a aproximadamente de 70 °C a 200 °C durante aproximadamente de 1 a 100 horas.

A continuación, el producto se tritura para obtener polvos y, si es necesario, se le añade grafito en una cantidad de aproximadamente un 3 % en peso o menos a los polvos. Se forman gránulos con una prensa. Los gránulos tienen, por ejemplo, un diámetro de aproximadamente 3,0 mm y una altura de aproximadamente 3,0 mm.

Posteriormente, los gránulos formados se calcinan bajo una atmósfera inerte; por ejemplo, en flujo de gas nitrógeno.

En este caso, se ajusta la temperatura de calcinación según sea necesario para controlar la cristalinidad del óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5. Por ejemplo, para obtener un óxido de cromo amorfo que contiene un elemento del grupo 5, la calcinación puede realizarse a aproximadamente de 380 °C a 460 °C durante aproximadamente de 1 a 5 horas.

Además, se prepara hidróxido de cromo en el procedimiento anterior y luego se calcina para formar óxido de cromo, después de lo cual se sumerge el óxido de cromo en una disolución que contiene un elemento del grupo 5 para evaporar el disolvente en agitación. Después de esto, se recogen los precipitados mediante filtración y luego se calcinan de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente. Mediante un procedimiento de este tipo, también puede obtenerse el óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5.

#### (b) Procedimiento de coprecipitación

En el procedimiento de coprecipitación, puede obtenerse óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 realizando formación de precipitado, filtración, secado y calcinación de la misma manera que en el procedimiento de impregnación, excepto que se usa una disolución en la que se disuelve una sal de un elemento del grupo 5 además de una sal de cromo, en lugar de una disolución que contiene una sal de cromo usada en la producción de acuerdo con el procedimiento de impregnación.

En este caso, optimizando las condiciones de la etapa de formación de precipitado o las condiciones de la etapa de calcinación, puede obtenerse un catalizador de óxido de cromo que contiene un óxido complejo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5.

Por ejemplo, en la etapa de formación de precipitación, una disolución que contiene sales de elementos del grupo 5 además de una sal de Cr se agita suficientemente, y se añade una disolución tampón y/o líquido alcalino de modo que se ajuste la disolución a un pH al que todo el Cr y los elementos del grupo 5 forman precipitados tales como hidróxidos. Así, se forman simultáneamente los precipitados tales como hidróxidos que contienen Cr y elementos del grupo 5. Los precipitados se separan y se recogen del líquido, y se someten a una etapa de secado y una etapa de calcinación para obtener óxido de cromo que contiene elementos del grupo 5. Además, cuando los precipitados son hidróxidos, cada hidróxido se condensa aleatoriamente y pueden producirse de este modo los precipitados de óxidos complejos que tienen una estructura en la que se combinan diferentes metales por medio de un átomo de oxígeno. Los precipitados se separan y se recogen del líquido, y se someten a una etapa de secado y una etapa de calcinación para obtener óxido de cromo que contiene varios óxidos complejos que contienen dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5. En este caso, ajustando las condiciones de la etapa de calcinación, puede obtenerse óxido de cromo que contiene óxidos complejos amorfos o cristalinos, u óxidos complejos tanto amorfos como cristalinos.

Aunque el líquido alcalino usado en el presente documento no está limitado, pueden usarse disoluciones acuosas que presenten alcalinidad, tal como una disolución acuosa de hidróxido de sodio, disolución acuosa de hidróxido de potasio, disolución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, disolución acuosa de hidrogenocarbonato de potasio, amoníaco acuoso, disolución de urea y similares.

Para obtener un óxido complejo amorfo de acuerdo con un procedimiento de coprecipitación, el precipitado de óxido complejo obtenido en la etapa de coprecipitación puede recogerse mediante filtración, secarse y luego calcinarse durante de 1 a 5 horas a de 380 °C a 460 °C bajo un flujo de gas inerte tal como flujo de N<sub>2</sub> en la etapa de calcinación.

Por otro lado, para obtener un óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 en el que parte o la totalidad del óxido complejo está cristalizado, la etapa de calcinación puede realizarse durante aproximadamente de 1 a 5 horas a una temperatura de 350 °C a 1000 °C en aire o bajo una atmósfera de un gas mixto de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, que se ajusta hasta tener una concentración de O<sub>2</sub> deseada.

#### (c) Procedimiento de síntesis hidrotérmica

También puede producirse un catalizador de óxido de cromo que contiene un óxido complejo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5 mediante un procedimiento de síntesis hidrotérmica. Por ejemplo, se sella una disolución en la que se disuelve al menos una sal del elemento del grupo 5 además de una sal de Cr en un recipiente sellado presurizado, y se calienta a una temperatura de 180 °C a 400 °C durante 20 a 200 horas. Se lavan los precipitados generados, si es necesario, y se someten a las etapas de separación, recogida, secado y calcinación. Así, puede obtenerse un catalizador de óxido de cromo que contiene un óxido complejo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5. En este caso, de la misma manera que en el procedimiento de preparación de acuerdo con el procedimiento de coprecipitación, puede obtenerse óxido de cromo que contiene un óxido complejo amorfo o un óxido complejo, al menos parte del cual está cristalizado, ajustando las condiciones de la etapa de calcinación.

(d) Procedimiento de producción de óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5

El óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5 puede obtenerse sometiendo el óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 a fluoración (tratamiento con HF). La temperatura del tratamiento de fluoración puede ser de aproximadamente 100 °C a 460 °C. En este procedimiento, como óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5, puede usarse óxido de cromo que contiene un óxido complejo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5, o puede usarse óxido de cromo que no contiene un óxido complejo de este tipo. En ambos casos, el óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 puede ser amorfo y puede contener un óxido complejo u óxido de cromo, parte o la totalidad del cual está cristalizado. Es preferente óxido de cromo, que esté cristalizado al menos en parte o en su totalidad, en vista de la estabilidad del catalizador y la mejora de la selectividad.

Aunque el grado de fluoración no está limitado, pueden usarse preferentemente aquellos que tienen un contenido en flúor de aproximadamente un 1 a un 30 % en peso basado en la cantidad total de óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5.

La reacción de fluoración del óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 puede realizarse suministrando fluoruro de hidrógeno anhidro a un reactor en el que se carga el óxido de cromo, antes de realizar el procedimiento de la presente invención descrito a continuación. De forma alternativa, usando el óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 como catalizador en la reacción de fluoración de un compuesto que contiene cloro, puede fluorarse gradualmente el óxido de cromo durante la reacción.

En ambos casos, en el óxido de cromo después de la fluoración, puede estar presente Cr y un elemento del grupo 5 en forma de óxido, fluoruro, óxido fluorado y similares. Puede estar presente un óxido complejo que contenga dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5; un óxido complejo fluorado en el que el óxido complejo está fluorado parcialmente; etc. El óxido complejo fluorado puede ser amorfo o al menos parte del óxido complejo fluorado puede estar cristalizado.

Obsérvese que, incluso cuando el catalizador antes del tratamiento de fluoración no contiene un óxido complejo, puede formarse un óxido complejo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Cr y elementos del grupo 5 durante la reacción de fluoración del catalizador antes de realizar el procedimiento de la presente invención, o durante la reacción de fluoración de un compuesto que contiene cloro de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Los catalizadores, que están en estado amorfo antes de la fluoración, algunas veces pueden cristalizarse parcial o completamente durante la fluoración del catalizador o la reacción de fluoración de un compuesto que contiene cloro. En la presente invención, también pueden usarse de forma eficiente dichos catalizadores.

Procedimiento de reacción

En la presente invención, el compuesto de partida mencionado anteriormente y el agente fluorante pueden hacerse reaccionar en fase vapor en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en el óxido de cromo mencionado anteriormente que contiene un elemento del grupo 5 y óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5.

Los agentes fluorantes que pueden usarse son gas flúor, fluoruro de hidrógeno anhidro, etc.; es preferente el fluoruro de hidrógeno anhidro.

En un procedimiento de reacción del compuesto de partida y el agente fluorante en fase vapor, el compuesto de partida y el agente fluorante pueden estar en estado gaseoso cuando el compuesto de partida y el agente fluorante se ponen en contacto con el catalizador. Cuando se suministran el compuesto de partida y el agente fluorante, pueden estar en estado líquido. Por ejemplo, cuando el compuesto de partida es líquido a temperatura ambiente y presión normal, el compuesto de partida se evapora mediante un evaporador (región de evaporación), entonces se deja pasar a través de una región de precalentamiento, y se suministra a una región de mezclado en la que el compuesto de partida se pone en contacto con el catalizador. Por tanto, la reacción puede llevarse a cabo en fase vapor. De forma alternativa, el compuesto de partida se suministra a un reactor en estado líquido, mientras una capa de catalizador colocada en el reactor se calienta por encima de la temperatura de evaporación del compuesto de partida. Cuando el compuesto de partida llega a una región para la reacción con el agente fluorante, el compuesto de partida se evapora y se hace reaccionar.

La proporción del agente fluorante y el compuesto de partida que va a introducirse no está particularmente limitada. Sin embargo, cuando la cantidad del agente fluorante es demasiado baja, la conversión del compuesto de partida tiende a disminuir. En cambio, cuando la proporción del agente fluorante es demasiado alta, se reduce la productividad debido a que la cantidad del agente fluorante retirada aumenta después de la reacción. Desde estos puntos de vista, cuando se usa fluoruro de hidrógeno anhidro como agente fluorante, la cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro es de manera general preferentemente 1 mol o más, más preferentemente 3 mol o más, todavía

más preferentemente 5 mol o más, y particularmente preferente aproximadamente de 5 a 20 mol, por mol del compuesto de partida.

5 Un ejemplo específico del modo realización del procedimiento de la presente invención es un procedimiento en el que el catalizador mencionado anteriormente se coloca en un reactor de flujo tubular, y se introducen en el reactor un compuesto que contiene cloro, que se usa como material de partida, y el agente fluorante.

10 El reactor es preferentemente uno compuesto por un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como Hastelloy, Inconel o Monel.

15 El material de partida mencionado anteriormente puede suministrarse directamente al reactor; o puede dejarse que coexista nitrógeno, helio, argón u otro gas que sea inerte para el material de partida y el catalizador. La concentración del gas inerte puede ser de aproximadamente un 0 a un 80 % en mol basado en las cantidades del gas inerte y los componentes gaseosos introducidos en el reactor, es decir, el compuesto que contiene cloro y el agente fluorante.

20 Además, en el procedimiento de la presente invención, la reacción se realiza opcionalmente en presencia de cloro molecular y oxígeno, o uno de ellos, impidiendo así una disminución de la actividad catalítica, y permitiendo la producción de la fluoroolefina objetivo de manera continua durante un largo periodo de tiempo y con una alta selectividad.

25 Aunque el procedimiento de realización de la reacción en presencia de cloro y/u oxígeno molecular no está particularmente limitado, el cloro molecular y el oxígeno, o uno de ellos, pueden suministrarse generalmente al reactor junto con el compuesto que contiene cloro usado como material de partida.

La cantidad de cloro molecular suministrado es preferentemente de aproximadamente 0,001 a 0,05 mol, y más preferentemente de aproximadamente 0,002 a 0,03 mol, por mol del compuesto que contiene cloro usado como material de partida.

30 La cantidad de oxígeno suministrado es preferentemente, aunque no está limitada particularmente, de aproximadamente 0,001 mol o más, y más preferentemente de aproximadamente 0,001 a 0,3 mol, por mol del compuesto que contiene cloro usado como material de partida.

35 En cuanto al catalizador que contiene vanadio como elemento del grupo 5, tal como se ha descrito anteriormente, para conseguir el efecto de mejora de la conversión del material de partida al tiempo que se mantiene la alta selectividad, el contenido en vanadio es preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 6 % en átomos, y más preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 5 % en átomos, basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador. Cuando se usa un catalizador que tiene un contenido en vanadio dentro de este intervalo, el efecto de evitar la degradación del catalizador puede presentarse suficientemente suministrando oxígeno en una cantidad tan relativamente pequeña como de aproximadamente 0,001 a 0,1 mol por mol del compuesto que contiene cloro usado como material de partida. En consecuencia, también puede evitarse la reducción problemática del rendimiento causada por la presencia de oxígeno en exceso. En el caso de un catalizador que tiene un contenido en vanadio que excede de un 3 % en átomos basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5, la selectividad tiende a disminuir a medida que aumenta el contenido en oxígeno. Por tanto, cuando se usa un catalizador de este tipo que tiene un contenido en vanadio que excede de un 3 % en átomos, la cantidad de oxígeno suministrado es preferentemente de aproximadamente 0,001 a 0,05 mol, y más preferentemente de aproximadamente 0,001 a 0,02 mol, por mol del compuesto de partida, a fin de evitar una disminución de la selectividad.

50 Además, en caso de usar un catalizador que tenga un contenido en vanadio de aproximadamente un 0,1 a un 5 % en átomos, preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 3 % en átomos, y más preferentemente de aproximadamente un 0,1 a un 1 % en átomos, basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5, puede mantenerse la conversión a un alto nivel, y puede evitarse la disminución de la selectividad, dentro del intervalo de suministro de oxígeno mencionado anteriormente (de aproximadamente 0,001 a 0,1 mol por mol del compuesto de partida); sin embargo, aunque la cantidad de oxígeno suministrado sea de tan solo aproximadamente 0,001 a 0,05 mol, y preferentemente de aproximadamente 0,001 a 0,02 mol, puede evitarse la disminución de la conversión y puede mantenerse una alta selectividad.

60 La composición, superficie específica, valencia del metal y otras propiedades del catalizador pueden analizarse usando generalmente procedimientos analíticos. Por ejemplo, la composición, pero sin limitarse a ella, puede analizarse mediante SEM o una espectrometría de absorción atómica; la superficie específica puede analizarse mediante un procedimiento BET; y la valencia del metal puede analizarse mediante XPS.

65 Además, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, cuando el compuesto que contiene cloro usado como material de partida y el agente fluorante se hacen reaccionar en fase vapor mientras se controla el contenido de humedad del sistema de reacción a un nivel bajo, se evita una disminución de la actividad catalítica, lo que da

como resultado la producción de la fluoroolefina objetivo de manera continua durante un largo periodo de tiempo y con un alto rendimiento. En este caso, el contenido de humedad del sistema de reacción es preferentemente de 300 ppm o menos, y más preferentemente de 100 ppm o menos, basado en el peso del compuesto que contiene cloro usado como material de partida.

5 El contenido de humedad del sistema de reacción se refiere a la cantidad de humedad presente durante la reacción realizada poniendo en contacto el compuesto que contiene cloro y el agente fluorante con el catalizador. Más específicamente, el contenido de humedad se refiere a la cantidad total de humedad contenida en el compuesto que contiene cloro como material de partida y el agente fluorante, y la humedad contenida en los componentes opcionales, tales como cloro molecular, oxígeno y gas inerte.

10 El procedimiento de reducción del contenido de humedad del sistema de reacción no está particularmente limitado, y el compuesto que contiene cloro como material de partida, fluoruro de hidrógeno y otros aditivos puede deshidratarse mediante un procedimiento conocido antes de usarse en la reacción. Por ejemplo, estos componentes se someten a la reacción después de la deshidratación, o se deshidratan y se suministran de manera continua al sistema de reacción. Dichos procedimientos pueden aplicarse de forma idónea.

15 Respecto a la temperatura de reacción, una temperatura demasiado baja da como resultado una reducción grande de la conversión del material de partida, mientras que una temperatura demasiado alta da lugar a un aumento de la producción de impurezas de subproductos y a una disminución de la selectividad, y puede dar como resultado además la degradación del catalizador. Desde estos puntos de vista, la temperatura de reacción es preferentemente de aproximadamente 200 °C a 550 °C, y más preferentemente de aproximadamente 250 °C a 380 °C.

20 La presión durante la reacción es preferentemente, aunque no limitada particularmente, del orden de una presión atmosférica a 3 MPa, y más preferentemente del orden de una presión atmosférica a aproximadamente 0,3 MPa. Cuando aumenta la presión durante la reacción, puede aumentar la conversión del material de partida; sin embargo, no es preferente una presión demasiado alta, debido a que aumentan los riesgos de seguridad y económicos, y puede reducirse la selectividad del producto deseado.

25 Aunque el tiempo de reacción no está particularmente limitado, por ejemplo, el tiempo de contacto  $W/F_0$  representado por la proporción de la cantidad de catalizador suministrado  $W$  (g) con respecto al flujo total del gas de material de partida introducido en el sistema de reacción  $F_0$  (caudal a 0 °C y 0,1 MPa: ml/s) está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 100 g·s/Nml, y más preferentemente de aproximadamente 5 a 50 g·s/Nml. El flujo total del gas de material de partida en este caso se refiere al total del flujo del compuesto que contiene cloro y agente fluorante, y el flujo, si se usa, de gas inerte, cloro molecular, oxígeno, etc.

#### Producto de reacción

40 De acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, la reacción de fluoración del compuesto de partida anterior da como resultado la producción de una fluoroolefina representada por la fórmula (6)  $CF_3(CF_2)_nCA=CHB$  en la que uno de A y B es F, y el otro es H, n es un número entero de 0 a 2, con la condición de que n sea 0 cuando se usa un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5) como material de partida, con una alta conversión del material de partida y una buena selectividad.

45 Más específicamente, cuando el material de partida es al menos un compuesto que contiene cloro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1)  $CX_3(CX_2)_nCClYCH_2Z$ , un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3)  $CX_3(CX_2)_nCCl=CH_2$  y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5)  $CH_2XCCl=CX_2$ , puede obtenerse un compuesto de fórmula (6) en la que A es F y B es H, es decir, un compuesto de fórmula (6-1)  $CF_3(CF_2)_nCF=CH_2$ . El producto resultante también puede contener otra fluoroolefina que es un compuesto de fórmula (6) en la que A es H y B es F, es decir, una fluoroolefina representada por la fórmula (6-2)  $CF_3(CF_2)_nCH=CHF$ , en ambas de los cuales, n es un número entero de 0 a 2, con la condición de que n sea 0 cuando se usa un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5) como material de partida. Además, cuando el material de partida es al menos un compuesto que contiene cloro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2)  $CX_3(CX_2)_nCH_2CHX_2$  y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4)  $CX_3(CX_2)_nCH=CHX$ , puede obtenerse un compuesto de fórmula (6) en la que A es H y B es F, es decir, una fluoroolefina representada por la fórmula (6-2)  $CF_3(CF_2)_nCH=CHF$  en la que n es un número entero de 0 a 2.

60 Por ejemplo, cuando el material de partida es un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1) (por ejemplo,  $CF_3CHClCH_2Cl$  (HCFC-243db) o  $CF_3CFCICH_3$  (HCFC-244bb)), un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3) (por ejemplo,  $CCl_3CCl=CH_2$  (HCO-1230xf) o  $CF_3CCl=CH_2$  (HCFO-1233xf)), un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5) (por ejemplo,  $CH_2ClCCl=CCl_2$  (HCO-1230xa)) o similar, puede obtenerse 2,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por la fórmula  $CF_3CF=CH_2$  (HFO-1234yf). El producto resultante también puede contener 1,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por la fórmula  $CF_3CH=CHF$  (HFO-1234ze), junto con HFO-1234yf. Además, cuando el material de partida es un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4) (por ejemplo,  $CCl_3CH=CHCl$  (HCO-1230zd) o  $CF_3CH=CHCl$  (HCFO-1233zd)) o similar, puede obtenerse

1,3,3,3-tetrafluoropropeno representado por la fórmula  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze).

Además, cuando el material de partida es una mezcla de al menos un compuesto que contiene cloro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CClYCH}_2\text{Z}$ , un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CCl}=\text{CH}_2$  y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5)  $\text{CH}_2\text{XCCl}=\text{CX}_2$ , y al menos un compuesto que contiene cloro seleccionado del grupo que consiste en un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}_2\text{CHX}_2$  y un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4)  $\text{CX}_3(\text{CX}_2)_n\text{CH}=\text{CHX}$ , puede obtenerse una mezcla de una fluoroolefina representada por la fórmula (6-1) y una fluoroolefina representada por la fórmula (6-2).

El producto de reacción puede recuperarse después de la purificación por destilación o similar. Además, pueden hacerse recircular materiales de partida sin reaccionar o productos intermedios obtenidos de la salida del reactor devolviéndolos al reactor después la separación y la purificación. Debido a la recirculación de los materiales de partida sin reaccionar, puede mantenerse una alta productividad aunque la conversión del material de partida no sea alta.

En la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), que es un componente principal del subproducto contenido en el producto, puede convertirse fácilmente en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) mediante reacción de eliminación de fluoruro de hidrógeno; por tanto, el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) contenido en el producto también es un compuesto útil. Además, en la producción de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), que es un componente principal del subproducto contenido en el producto, puede convertirse fácilmente en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) mediante reacción de eliminación de fluoruro de hidrógeno; por tanto, el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) contenido en el producto también es un compuesto útil.

### Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la fluoroolefina objetivo puede obtenerse con una alta conversión del material de partida y una buena selectividad usando un compuesto que contiene cloro representado por una fórmula general específica como material de partida en presencia de un catalizador específico que es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en óxido de cromo que contiene un elemento del grupo 5 y óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5. En particular, cuando el catalizador es óxido de cromo que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, u óxido de cromo fluorado que contiene dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en V, Nb y Ta, la conversión del material de partida también se aumenta y la selectividad de la fluoroolefina objetivo también se incrementa, al tiempo que puede evitarse la degradación del catalizador, permitiendo así la producción eficiente de la fluoroolefina.

Por tanto, el procedimiento de la presente invención es industrialmente ventajoso como procedimiento para producir fluoroolefinas mediante la fluoración de compuestos que contienen cloro.

### Descripción de modos de realización

La presente invención se describe en más detalle a continuación con referencia a los ejemplos de producción de catalizadores usados en la presente invención, y a los ejemplos de la presente invención.

#### Ejemplo de producción 1 (preparación de precursor del catalizador de óxido de cromo)

Se le añadió amoníaco acuoso a un 10 % (118 g) a 900 g de una disolución acuosa en la que se disolvieron 77 g de nitrato de cromo nohidratado para precipitar hidróxido de cromo p neutralización. El precipitado de hidróxido de cromo se recuperó mediante filtración con un embudo Buchner y se lavó con agua desionizada, obteniéndose así hidróxido de cromo.

#### Ejemplo de producción 2 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene niobio; procedimiento de impregnación)

Se le añadió un precipitado de hidróxido de cromo (300 g; peso en estado húmedo después del lavado) preparado de la misma manera que en el ejemplo de producción 1 a una disolución acuosa de sal de niobio preparada disolviendo 3,1 g de oxalato de niobio y amonio en 200  $\text{cm}^3$  de agua para formar una suspensión. Se calentó la suspensión mientras estaba en agitación para evaporar el agua, y se secó el sólido obtenido a 120 °C durante 12 horas. Después de moler el sólido para obtener un polvo, se añadió grafito en una cantidad de un 3 % basado en el peso total, y la mezcla resultante se moldeó para obtener gránulos ( $\phi$  2 mm x2 mm) y se secó en horno a 400 °C en un flujo de nitrógeno, obteniendo así óxido de cromo que contiene niobio.

El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio indicó que la proporción atómica de cromo con respecto a niobio era de aproximadamente 96:4 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_{2,02}$ . Además, el patrón de XRD del óxido mostró que el óxido era amorfo.

Ejemplo de producción 3 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene niobio: procedimiento de coprecipitación)

5 Se le añadió gota a gota una disolución en etanol de cromo-niobio obtenida disolviendo 20,9 g de nitrato de cromo y 1,78 g de cloruro de niobio (cromo:niobio [proporción molar] = 90:10) en 105 ml de etanol a una disolución obtenida disolviendo 65,0 g de acetato de amonio y 15,0 g de amoniaco acuoso a un 25 % en 1 l de agua.

10 El precipitado producido se recuperó mediante centrifugación y filtración, y se lavó el producto recuperado con agua desionizada. Se repitieron estos procedimientos de separación y lavado para recuperar el precipitado. El precipitado recuperado se secó a 120 °C durante 12 horas y se secó en horno a 700 °C o más en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene niobio. El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/niobio era de 90:10 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,90}\text{Nb}_{0,10}\text{O}_{2,05}$ .

15 El patrón de XRD del catalizador de óxido de cromo que contiene niobio anterior después del secado en horno mostró que el catalizador contenía óxido de cromo cristalino y óxido de niobio cristalino, y que el niobio y el cromo no cristalizados estaban dispersos en el catalizador y presentes como óxidos amorfos.

20 Ejemplo de producción 4 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene niobio: procedimiento de coprecipitación)

25 Se le añadió gota a gota una disolución en etanol de cromo-niobio obtenida disolviendo 20,9 g de nitrato de cromo y 0,89 g de cloruro de niobio (cromo:niobio [proporción molar] = 95:5) en 105 ml de etanol a una disolución obtenida disolviendo 65,0 g de acetato de amonio y 15,0 g de amoniaco acuoso a un 25 % en 1 l de agua desionizada.

30 El precipitado producido se recuperó mediante centrifugación y filtración, y se lavó el precipitado recuperado con agua desionizada. Se repitieron estos procedimientos de separación y lavado para recuperar el precipitado. El precipitado recuperado se secó a 120 °C durante 12 horas, y se secó en horno a 700 °C o más en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene niobio. El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/niobio era de 95:5 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,95}\text{Nb}_{0,05}\text{O}_{2,03}$ .

35 El patrón de XRD del catalizador anterior de óxido de cromo que contiene niobio después del secado en horno mostró que el catalizador contenía óxido de cromo cristalino y que el niobio era amorfo y estaba disperso en el catalizador.

Ejemplo 1

40 E catalizador de óxido de cromo (10,0 g) que contiene un 4 % en átomos de niobio basado en los átomos de metal totales preparados en el ejemplo de producción 2 Se colocó en un reactor tubular de Hastelloy de 1 m de longitud.

Se calentó el reactor y se fluoró el catalizador en primer lugar con gas fluoruro de hidrógeno.

45 Posteriormente, se elevó la temperatura del reactor hasta 350 °C, y se suministraron gas fluoruro de hidrógeno y gas oxígeno al reactor a caudales de 60,0 Nml/min y 0,6 Nml/min, respectivamente, y se mantuvo durante 0,5 horas. Después de esto, se suministró gas  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HFC-1233xf) a un caudal de 6,0 Nml/min. Aproximadamente 30 horas más tarde, se analizó el gas efluente del reactor mediante cromatografía de gases.

50 La tabla 1 muestra los resultados. Dado que HFC-245cb en el producto es un compuesto útil que puede convertirse en HFO-1234yf mediante la reacción de eliminación de fluoruro de hidrógeno, la tabla 1 también muestra la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb. Además, la tabla 1 muestra el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb basado en el material de partida, calculado en función de la conversión del material de partida y la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb.

55 Los símbolos mostrados en las tablas indican los siguientes compuestos:

1233xf  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$

60 1234yf  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

245cb  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$

1234ze  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$

65 1233zd  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$

Ejemplo 2

- 5 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto que el catalizador usado se cambió por óxido de cromo que contiene un 10 % en átomos de niobio basado en los átomos de metal totales preparados en el ejemplo de producción 3. [muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 1

- 10 El hidróxido de cromo obtenido en el ejemplo de producción 1 Se secó a 120 °C durante 12 horas y se molió el sólido para obtener un polvo. Entonces, se añadió grafito en una cantidad de un 3 % basado en el peso total, y la mezcla resultante se moldeó para obtener gránulos ( $\phi$  2 mm x 2 mm) y se secó en horno a 400 °C en un flujo de nitrógeno, obteniéndose así óxido de cromo.
- 15 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto que se usó el óxido de cromo obtenido como catalizador. La tabla 1 muestra los resultados.

[Tabla 1]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1
Ejemplo de producción de catalizador	Ej. de prod. 2	Ej. de prod. 3	-
Elemento del grupo 5 añadido	Nb	Nb	-
Proporción atómica de Cr/elemento del grupo 5	96:4	90:10	100:0
Resultados de difracción de rayos X	Amorfo	Cristalino	Amorfo
Conversión de 1233xf (% mediante CG)	21	24	17
Selectividad de 1234yf (% mediante CG)	67	67	66
Selectividad de 245cb (% mediante CG)	23	28	23
Selectividad de 1234ze (% mediante CG)	2	2	3
Selectividad de 1233zd (% mediante CG)	1	1	1
Selectividad de otro subproducto (% mediante CG)	7	2	7
Selectividad de 1234yf+245cb (% mediante CG)	90	95	89
Rendimiento total de 1234yf+245cb (%)	19	23	15

- 20 Como queda claro a partir de la tabla 1, cuando se usó el óxido de cromo fluorado que contiene niobio como catalizador, el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb fue más alto que el del ejemplo comparativo 1, que usó un catalizador de óxido de cromo. Los resultados demuestran que la fluoroolefina objetivo puede obtenerse con una alta conversión del material de partida y una buena selectividad usando como catalizador óxido de cromo que
- 25 contiene un elemento del grupo 5 u óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5.

Ejemplo 3

- 30 La reacción de fluoración se realiza como en el ejemplo 2, excepto que el material de partida se cambia a  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd).

- 35 Como resultado, la conversión del HCFO-1233zd es de un 95 %, y se obtienen como productos  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze) con una selectividad de un 86 % y  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$  (HFC-245fa) con una selectividad de un 13 %. El rendimiento total de HFO-1234ze y HFC-245fa basado en HCFO-1233zd es de un 94 %.

Ejemplo comparativo 2

- 40 La reacción de fluoración se realiza como en el ejemplo comparativo 1, excepto que el material de partida se cambia a  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd).

- 45 Como resultado, la conversión de HCFO-1233zd es de un 86 %, y se obtienen como productos  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze) con una selectividad de un 85 % y  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$  (HFC-245fa) con una selectividad de un 13 %. El rendimiento total de HFO-1234ze y HFC-245fa basado en HCFO-1233zd es de un 84 %, que es más bajo que el del ejemplo 3.

Ejemplo de producción 5 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene un 1 % en átomos de vanadio)

Se añadió y se mezcló una disolución acuosa (200 ml) en la que se disolvieron 0,2 g de metavanadato de amonio con 300 g de hidróxido de cromo obtenido de la misma manera que en el ejemplo de producción 1. Se calentó la suspensión mientras se agitaba de vez en cuando para evaporar el agua.

5 Se secó la suspensión restante a 120 °C y se molió el sólido obtenido para obtener un polvo. Se añadió grafito en una cantidad de un 3 % basado en el peso total, y la mezcla resultante se moldeó para obtener gránulos ( $\phi$  2 mm x 2 mm) y se secó en horno a 400 °C en un flujo de nitrógeno, obteniéndose así óxido de cromo que contiene vanadio.

10 El análisis por SEM del óxido indicó que la proporción atómica de cromo y vanadio era de aproximadamente 99:1 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{2,01}$ . Además, de acuerdo con la XRD del polvo de óxido, no se observó ningún pico de difracción derivado de los cristales del óxido y el óxido era, por tanto, amorfo.

15 Ejemplo de producción 6 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene un 6 % en átomos de vanadio)

Se obtuvo óxido de cromo que contiene vanadio como en el ejemplo de producción 5, excepto que la cantidad de metavanadato de amonio usado se cambió a 1,2 g.

20 El análisis por SEM del óxido indicó que la proporción atómica de cromo y vanadio era de aproximadamente 94:6 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_{2,03}$ . Además, de acuerdo con la XRD del polvo de óxido, no se observó ningún pico de difracción derivado de los cristales del óxido y el óxido era, por tanto, amorfo.

25 Ejemplo 4

el catalizador de óxido de cromo (10,0 g) que contiene un 1 % en átomos de vanadio preparado en el ejemplo de producción 5 se colocó en un reactor tubular de Hastelloy de 1 m de longitud.

30 Se calentó el reactor y se fluoró el catalizador en primer lugar con gas fluoruro de hidrógeno.

Posteriormente, se elevó la temperatura del reactor hasta 350 °C, y se suministraron gas fluoruro de hidrógeno y gas oxígeno al reactor a caudales de 60,0 Nml/min y 0,12 Nml/min, respectivamente. Después de esto, se suministró gas  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFC-1233xf) a un caudal de 6,00 Nml/min. En este caso, el caudal del gas oxígeno suministrado era de 0,02 mol por mol del gas del material de partida. Aproximadamente 100 horas más tarde, se analizó el gas efluente del reactor mediante cromatografía de gases.

La tabla 2 muestra los resultados. Dado que HFC-245cb en el producto es un compuesto útil que puede convertirse en HFO-1234yf mediante la reacción de eliminación de fluoruro de hidrógeno, la tabla 2 también muestra la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb. Además, la tabla 2 muestra el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb basado en el material de partida, calculado en función de la conversión del material de partida y la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb.

La tabla 2 también muestra la velocidad de reducción de la conversión del material de partida determinada como una pendiente de una línea recta que conecta tres puntos de la conversión del material de partida en el punto de medición y las conversiones del material de partida 5 horas antes y después del punto de medición.

Ejemplo 5

50 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 4, excepto que el caudal del gas oxígeno suministrado se cambió a 0,60 Nml/min (0,1 mol por mol del gas de material de partida). La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 6

55 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 4, excepto que el catalizador usado se cambió al óxido de cromo que contiene un 6 % en átomos de vanadio preparado en el ejemplo de producción 6. La tabla 2 muestra los resultados.

60 Ejemplo 7

Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 4, excepto que el catalizador usado se cambió al óxido de cromo que contiene un 6 % en átomos de vanadio preparado en el ejemplo de producción 6, y que el caudal del gas oxígeno suministrado se cambió a 0,60 Nml/min (0,1 mol por mol del gas del material de partida). La tabla 2 muestra los resultados.

65

Ejemplo comparativo 3

El hidróxido de cromo obtenido en el ejemplo de producción 1 se secó a 120 °C y el sólido obtenido se molió para obtener un polvo. Luego, se añadió grafito en una cantidad de un 3 % basado en el peso total, y la mezcla resultante se moldeó para obtener gránulos ( $\phi$  2 mm x 2 mm) y se secó en horno a 400 °C en un flujo de nitrógeno, obteniéndose así óxido de cromo.

Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 4, excepto que, como catalizador, se usó el óxido de cromo obtenido. La tabla 2 muestra los resultados.

[Tabla 2]

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. comp. 3
Ejemplo de producción de catalizador	Ej. de prod. 5	Ej. de prod. 5	Ej. de prod. 6	Ej. de prod. 6	-
Proporción atómica de Cr/V	99:1	99:1	94:6	94:6	100:0
Suministro de gas O <sub>2</sub> (moles por mol de material de partida)	0,02	0,1	0,02	0,1	0,02
Conversión de 1233xf (% mediante CG)	17	17	17	22	14
Selectividad de 1234yf (% mediante CG)	66	66	61	56	67
Selectividad de 245cb (% mediante CG)	23	23	21	19	23
Selectividad de 1234ze (% mediante CG)	3	3	2	2	3
Selectividad de 1233zd (% mediante CG)	1	1	1	1	1
Selectividad de otro subproducto (% mediante CG)	7	7	15	22	6
Selectividad de 1234yf+245cb (% mediante CG)	89	89	82	75	90
Rendimiento total de 1234yf+245cb (%)	15	15	14	17	13
Velocidad de reducción de la conversión (% mediante CG /h)	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,05

Como queda claro a partir de la tabla 2, cuando se usó como catalizador óxido de cromo fluorado que contiene vanadio (ejemplos 4 a 7), se mejoró la conversión del material de partida y el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb fue más alto, en comparación con el ejemplo comparativo 3, que usó un catalizador de óxido de cromo que no contiene vanadio. Los resultados confirmaron que, en caso de usar un catalizador que tenía un contenido en vanadio de un 1 a un 6 % en átomos, se obtenía el efecto de evitar una disminución de la conversión del material de partida cuando la cantidad de gas oxígeno suministrado estaba en un intervalo de tan solo 0,02 a 0,1 mol por mol del material de partida. En particular, en el ejemplo 4, que usó un catalizador de óxido de cromo fluorado que contiene un 1 % en átomos de vanadio basado en los átomos de metal totales, se evitaba una disminución de la conversión del material de partida y se mantenía la selectividad del producto objetivo en un nivel alto suministrando simplemente gas oxígeno en una cantidad de tan solo 0,02 mol por mol del material de partida. Como queda claro a partir de estos resultados, el uso de un catalizador que tiene un contenido de vanadio bajo y la adición de una cantidad relativamente pequeña de oxígeno pueden conseguir efectos notables de evitar la degradación del catalizador, manteniendo altos niveles de conversión y selectividad del material de partida, y evitar los efectos adversos causados por el uso de oxígeno en exceso.

Ejemplo 8

La reacción de fluoración se realiza como en el ejemplo 5, excepto que el material de partida se cambia a CF<sub>3</sub>CH=CHCl (HCFO-1233zd).

Como resultado, la conversión del HCFO-1233zd es de un 95 %, y se obtienen como productos CF<sub>3</sub>CH=CHF (HFO-1234ze) con una selectividad de un 86 % y CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (HFC-245fa) con una selectividad de un 13 %.

En el momento del análisis del gas efluente aproximadamente 200 horas después del inicio de la reacción, la velocidad de reducción de la conversión del material de partida es de un 0,00 % por CG/h y se evita la disminución de la actividad catalítica.

Ejemplo comparativo 4

La reacción de fluoración se realiza como en el ejemplo comparativo 3, excepto que el material de partida se cambia a CF<sub>3</sub>CH=CHCl (HCFO-1233zd).

Como resultado, la conversión del HCFO-1233zd es de un 89 %, y se obtienen como productos CF<sub>3</sub>CH=CHF (HFO-1234ze) con una selectividad de un 85 % y CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> (HFC-245fa) con una selectividad de un 13 %.

En el momento del análisis del gas efluente aproximadamente 200 horas después del inicio de la reacción, la velocidad de reducción de la conversión del material de partida es de un -0,05 % por CG/h y se observa una disminución de la actividad catalítica.

#### 5 Ejemplo 9

La reacción de fluoración se realiza como en el ejemplo 5, excepto que el material de partida se cambia a  $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-243db).

10 Como resultado, la conversión de HCFC-243db es de un 100 %, y se obtienen como productos  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HFO-1233xf) con una selectividad de un 80 %,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) con una selectividad de un 12 % y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb) con una selectividad de un 4 %. Cuando 243db y 1233xf se consideran materiales de partida, la conversión del material de partida es de un 20 %.

15 En el momento del análisis del gas efluente aproximadamente 100 horas después del inicio de la reacción, la velocidad de reducción de la conversión del material de partida es de un 0,00 % por CG/h, lo que indica que se evita una disminución de la actividad catalítica.

#### 20 Ejemplo comparativo 5

La reacción de fluoración se realiza como en el ejemplo comparativo 3, excepto que el material de partida se cambia a  $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  (HCFC-243db).

25 Como resultado, la conversión de HCFC-243db es de un 100 %, y se obtienen como productos  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HFO-1233xf) con una selectividad de un 85 %,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) con una selectividad de un 10 % y  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb) con una selectividad de un 3 %. Cuando 243db y 1233xf se consideran materiales de partida, la conversión del material de partida es de un 15 %.

30 En el momento del análisis del gas efluente aproximadamente 100 horas después del inicio de la reacción, la velocidad de reducción de la conversión del material de partida es de un -0,01 % por CG/h, lo que indica que se evita una disminución de la actividad catalítica.

#### 35 Ejemplo de producción 7 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene Nb y V; procedimiento de coprecipitación)

Se le añadió gota a gota una disolución en etanol que contiene cromo, niobio y vanadio obtenida disolviendo 20,9 g de nitrato de cromo, 1,5 g de cloruro de niobio y 0,15 g de óxido de bis(2,4-pentanodionato)vanadio(IV) en 105 ml de etanol a una disolución obtenida disolviendo 65 g de acetato de amonio y 15,0 g de amoniaco acuoso a un 25 % en 1 l de agua. Esto se repitió para dos lotes, y el precipitado producido se recuperó mediante centrifugación y filtración. Se lavó el producto recuperado con agua desionizada. Se repitieron estos procedimientos de separación y lavado para recuperar el precipitado.

45 El precipitado recuperado se secó a 120 °C y luego se secó en horno a 700 °C en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene niobio y vanadio. El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio y vanadio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/niobio/vanadio era de 92,2:7,2:0,6 y que la composición del óxido se representó aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,922}\text{Nb}_{0,072}\text{V}_{0,006}\text{O}_{1,58}$ .

50 El patrón de XRD del óxido de cromo que contiene Nb y V obtenido después del secado en horno confirmó que el óxido de cromo que contiene Nb y V contenía óxido de cromo cristalino y óxido complejo cristalino de cromo y niobio, mientras que el Nb y V no cristalizados se unieron a Cr, Nb y V por medio de átomos de oxígeno y estaban dispersos ampliamente en el catalizador.

55 Cuando el óxido de cromo que contiene Nb y V obtenido de la manera anterior se sometió a fluoración de un compuesto que contiene cloro, se molió el sólido obtenido para dar un polvo, luego se añadió grafito en una cantidad de un 3 % basado en el peso total y la mezcla resultante se moldeó para obtener gránulos ( $\phi$  2 mm x 2 mm) antes de usarse.

#### 60 Ejemplo de producción 8 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene Nb y V; procedimiento de coprecipitación)

Se le añadió gota a gota amoniaco acuoso a un 10 % (130 g) a una disolución acuosa en etanol que contiene cromo, niobio y vanadio obtenida disolviendo 76,8 g de nitrato de cromo nohidratado, 5,8 g de cloruro de niobio y 0,57 g de óxido de bis(2,4-pentanodionato)vanadio(IV) en 620 ml de agua y 380 ml de etanol.

65 El precipitado producido de hidróxido de cromo-niobio-vanadio se recuperó mediante filtración y se lavó con agua

desionizada. Se secó el precipitado a 120 °C y luego se secó en horno a 700 °C en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene niobio y vanadio.

5 El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio y vanadio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/niobio/vanadio era de 89:10:1 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,89}\text{Nb}_{0,10}\text{V}_{0,01}\text{O}_{1,61}$ .

10 El patrón de XRD del óxido de cromo que contiene Nb y V después del secado en horno mostró que el óxido de cromo que contiene niobio y vanadio después del secado en horno contenía óxido de cromo cristalino y óxido complejo cristalino de cromo y niobio.

Cuando se usó como catalizador, el óxido de cromo se moldeó antes de usarse como en el ejemplo de producción 7.

15 Ejemplo de producción 9 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene Nb y V: procedimiento de coprecipitación)

20 Se le añadió gota a gota amoníaco acuoso a un 10 % (134 g) a una disolución acuosa en etanol que contiene cromo, niobio y vanadio obtenida disolviendo 76,8 g de nitrato de cromo nonahidratado, 5,8 g de cloruro de niobio y 1,70 g de óxido de bis(2,4-pentanodionato)vanadio(IV) en 620 ml de agua y 380 ml de etanol.

El precipitado producido de hidróxido de cromo-niobio-vanadio se recuperó mediante filtración y se lavó con agua desionizada. Se secó el precipitado a 120 °C y luego se secó en horno a 700 °C en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene niobio y vanadio.

25 El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio y vanadio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/niobio/vanadio era de 87:10:3 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,87}\text{Nb}_{0,10}\text{V}_{0,03}\text{O}_{1,63}$ .

30 El patrón de XRD del óxido de cromo que contiene Nb y V después del secado en horno mostró que el óxido de cromo que contiene niobio y vanadio después del secado en horno contenía óxido de cromo cristalino y óxido complejo cristalino de cromo y niobio.

Cuando se usó como catalizador, el óxido de cromo se moldeó antes de usarse como en el ejemplo de producción 7.

35 Ejemplo de producción 10 (preparación de óxido de cromo cristalino)

40 Se le añadió amoníaco acuoso a un 10 % (118 g) a 900 g de una disolución acuosa en la que se disolvieron 77 g de nitrato de cromo nonahidratado para precipitar hidróxido de cromo mediante neutralización. El precipitado de hidróxido de cromo obtenido se recuperó mediante filtración, seguido por lavado con agua desionizada y filtración, obteniéndose así hidróxido de cromo. Se secó el hidróxido de cromo a 120 °C.

Se molió el sólido obtenido para dar un polvo y se secó en horno a 700 °C en un flujo de aire, obteniéndose así óxido de cromo.

45 El patrón de XRD del óxido de cromo después del secado en horno mostró que el óxido de cromo después del secado en horno contenía óxido de cromo cristalino.

Cuando se usó como catalizador, el óxido de cromo se moldeó antes de usarse como en el ejemplo de producción 7.

50 Ejemplo de producción 11 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene vanadio: procedimiento de coprecipitación)

55 Se le añadió gota a gota amoníaco acuoso a un 10 % (122 g) a una disolución acuosa en etanol que contiene cromo y vanadio obtenida disolviendo 85,3 g de nitrato de cromo nonahidratado y 0,57 g de óxido de bis(2,4-pentanodionato)vanadio(IV) en 620 ml de agua y 380 ml de etanol.

60 El precipitado producido de hidróxido de cromo-vanadio se recuperó mediante filtración y se lavó con agua desionizada. Se secó el precipitado a 120 °C, y luego se secó en horno a 700 °C en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene vanadio. El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene vanadio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/vanadio era de 99:1 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{O}_{1,51}$ .

65 El patrón de XRD del óxido de cromo que contiene vanadio después del secado en horno mostró que el óxido de cromo que contiene vanadio después del secado en estufa contenía óxido de cromo cristalino. Dado que la cantidad de sustancias derivadas de V era baja, no aparecieron patrones que indicaran cristalinidad; sin embargo, debido a la preparación mediante el procedimiento de coprecipitación, el vanadio formó un óxido complejo con cromo por medio

de oxígeno y el óxido complejo estaba disperso en el catalizador.

Cuando se usó como catalizador, el óxido de cromo se moldeó antes de usarse como en el ejemplo de producción 7.

5 Ejemplo de producción 12 (preparación de catalizador de óxido de cromo que contiene niobio: procedimiento de coprecipitación)

10 Se le añadió gota a gota amoniaco acuoso a un 10 % (128 g) a una disolución acuosa en etanol que contiene cromo y niobio obtenida disolviendo 76,8 g de nitrato de cromo nonahidratado y 5,8 g de cloruro de niobio (V) en 620 ml de agua y 380 ml de etanol.

15 El precipitado producido de hidróxido de cromo-niobio se recuperó mediante filtración y se lavó con agua desionizada. Se secó el precipitado a 120 °C y luego se secó en horno a 700 °C en una atmósfera de aire, obteniéndose así óxido de cromo que contiene niobio. El análisis por SEM del óxido de cromo que contiene niobio obtenido indicó que la proporción atómica de cromo/niobio era de 90:10 y que la composición del óxido se representaba aproximadamente por  $\text{Cr}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_{1,6}$ .

20 El patrón de XRD del óxido de cromo que contiene niobio después del secado en estufa mostró que el óxido de cromo que contiene niobio después del secado en estufa contenía óxido de cromo cristalino y óxido complejo cristalino de cromo y niobio.

Cuando se usó como catalizador, el óxido de cromo se moldeó antes de usarse como en el ejemplo de producción 7.

25 Ejemplo 10

El óxido de cromo que contiene Nb y V (7 g) preparado en el ejemplo de producción 7 se colocó en un reactor tubular de Hastelloy de 75 cm de longitud.

30 Se calentó el reactor y se introdujo gas fluoruro de hidrógeno para fluorar el óxido de cromo anterior.

Posteriormente, se elevó la temperatura del reactor hasta 350 °C. Se suministraron gas fluoruro de hidrógeno, gas oxígeno y gas  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFC-1233xf) a caudales de 42 Nml/min, 0,42 Nml/min y 4,2 Nml/min, respectivamente, y se realizó la reacción de fluoración de  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFC-1233xf). El gas efluente del reactor se analizó mediante cromatografía de gases.

35 La tabla 3 muestra los resultados. Dado que HFC-245cb en el producto es un compuesto útil que puede convertirse en HFO-1234yf mediante una reacción de eliminación de fluoruro de hidrógeno, la tabla 3 también muestra la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb. Además, la tabla 3 muestra el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb basado en el material de partida, calculado en función de la conversión del material de partida y la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb.

40 Ejemplo 11

Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 10, excepto que el caudal del gas oxígeno se cambió a 0,08 Nml/min. La tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplo 12

50 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 10, excepto que el catalizador usado se cambió al óxido de cromo que contiene el Nb y V preparado en el ejemplo de producción 8. La tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplo 13

55 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 10, excepto que el catalizador usado se cambió al catalizador de óxido de cromo que contiene Nb y V preparado en el ejemplo de producción 9. La tabla 3 muestra los resultados.

60 Ejemplo 14

Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 13, excepto que el caudal del gas oxígeno se cambió a 0,08 Nml/min. La tabla 3 muestra los resultados.

65 Ejemplo comparativo 6

Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo de

## ES 2 625 204 T3

producción 10, excepto que el catalizador usado se cambió al óxido de cromo preparado en el ejemplo de producción 10. La tabla 4 muestra los resultados.

### Ejemplo 15

5 Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 10, excepto que el catalizador usado se cambió al óxido de cromo que contiene vanadio preparado en el ejemplo de producción 11. La tabla 4 muestra los resultados.

### 10 Ejemplo 16

Se realizaron el tratamiento de fluoración del catalizador y la reacción de fluoración como en el ejemplo 10, excepto que el catalizador usado se cambió al óxido de cromo que contiene niobio preparado en el ejemplo de producción 12. La tabla 4 muestra los resultados.

15 [Tabla 3]

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Ejemplo de producción de catalizador	Ej. de prod. 7		Ej. de prod. 8	Ej. de prod. 9	
Proporción atómica de Cr/Nb/V	92,2:7,2:0,6		89:10:1	87:10:3	
Resultados de difracción de rayos X	Cristalino		Cristalino	Cristalino	
Cantidad de O <sub>2</sub> (% en moles-1233xf)	10	2	10	10	2
Conversión de 1233xf (% mediante CG)	35,5	35,6	28,4	26,8	26,6
Selectividad de 1234yf (% mediante CG)	67,8	67,8	67,5	66,2	67,8
Selectividad de 245cb (% mediante CG)	26,8	27,5	26,3	25,7	25,5
Selectividad de 1234ze (% mediante CG)	1,70	1,95	1,41	0,90	1,17
Selectividad de 1233zd (% mediante CG)	0,71	0,80	0,62	0,48	0,51
Selectividad de CO <sub>2</sub> (% mediante CG)	0,32	0,15	0,33	1,02	0,44
Selectividad de otro subproducto (% mediante CG)	2,67	1,80	3,84	5,70	4,58
Selectividad de 1234yf+245cb (% mediante CG)	94,6	95,3	93,5	91,9	93,3
Rendimiento total de 1234yf+245cb (%)	33,6	33,9	26,6	24,6	24,8

[Tabla 4]

20

	Ej. comp. 6	Ej. 15	Ej. 16
Ejemplo de producción de catalizador	Ej. de prod. 10	Ej. de prod. 11	Ej. de prod. 12
Proporción atómica de Cr/Nb/V	-	99:0:1	90:10:0
Resultados de difracción de rayos X	Cristalino	Cristalino	Cristalino
Cantidad de O <sub>2</sub> (% en moles-1233xf)	10	10	10
Conversión de 1233xf (% mediante CG)	20,0	25,6	25,4

Selectividad de 1234yf (% mediante CG)	68,0	57,2	69,5
Selectividad de 245cb (% mediante CG)	23,0	22,9	24,7
Selectividad de 1234ze (% mediante CG)	4,3	1,05	1,70
Selectividad de 1233zd (% mediante CG)	1,3	0,56	0,65
Selectividad de CO <sub>2</sub> (% mediante CG)	0,9	8,4	0,20
Selectividad de otro subproducto (% mediante CG)	2,5	9,89	3,25
Selectividad de 1234yf+245cb (% mediante CG)	91,0	80,1	94,2
Rendimiento total de 1234yf+245cb (%)	18,0	20,5	23,9

Como queda claro a partir de los resultados mostrados en las tablas 3 y 4, cuando se usó óxido de cromo que contiene Nb y V como catalizador, el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb fue más alto que el del ejemplo comparativo 6, que usó un catalizador de óxido de cromo.

5

Los ejemplos 15 y 16 muestran los resultados de los casos en los que se usó el óxido de cromo que contiene cualquiera de V y Nb como catalizador, y el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb fue más alto que el del ejemplo comparativo 6. En los ejemplos 10 a 14, que muestran los resultados de los casos en los que se usó óxido de cromo que contiene tanto V como Nb como catalizador, el rendimiento total de HFO-1234yf y HFC-245cb fue más alto que el de los ejemplos 15 y 16.

10

Además, como se muestra en los ejemplos 11 y 14, cuando se usó óxido de cromo que contiene Nb y V como catalizador, se eliminó el deterioro de la actividad y se obtuvo una alta conversión del material de partida, incluso en condiciones en las que la cantidad de oxígeno, que se añadía para evitar el deterioro, era de tan solo un 2 % en moles basado en el material de partida. Estos resultados demuestran que la fluorolefina objetivo puede obtenerse con una alta conversión del material de partida y una buena selectividad usando como catalizador óxido de cromo que contiene Nb y V, u óxido de cromo fluorado que contiene Nb y V.

15

## REIVINDICACIONES

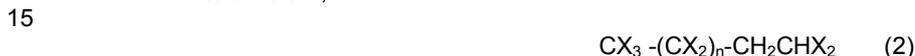
1. Procedimiento para producir una fluoroolefina de fórmula (6)



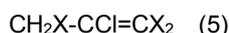
en la que uno de A y B es F y el otro es H, n es un número entero de 0-2, con la condición de que n sea 0 cuando se usa un compuesto de fórmula (5) como material de partida; que comprende hacer reaccionar, como material de partida, al menos un compuesto seleccionado de las fórmulas (1)-(5):



en la que X es independientemente F o Cl, e Y es H y Z es Cl o F, o Y es F y Z es H, y n es un número entero de 0-2;



en las que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl, y n es un número entero de 0-2;



en las que X es independientemente F o Cl, y n en la fórmula (3) es un número entero de 0-2;

con un agente fluorante en la fase vapor y en presencia de al menos un catalizador seleccionado de opcionalmente óxido de cromo fluorado que contiene un elemento del grupo 5 tetravalente o pentavalente, en el que al menos parte del óxido de cromo está cristalizado.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el elemento del grupo 5 es al menos uno de V y Nb.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el elemento del grupo 5 son dos o más elementos seleccionados de V, Nb y Ta.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene un 0,1-30 % en átomos del elemento del grupo 5, basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene un 0,1-6 % en átomos de vanadio, basado en la cantidad total de Cr y el elemento del grupo 5 en el catalizador.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente fluorante es fluoruro de hidrógeno anhidro.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de partida es al menos un compuesto seleccionado de las fórmulas (1), (3) y (5), y

la fluoroolefina obtenida es un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}=\text{CH}_2$  (6-1) o una mezcla del mismo con un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CHF}$  (6-2), en las que n es un número entero de 0-2, siempre que n sea 0 cuando se usa un compuesto de fórmula (5) como material de partida.

8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el material de partida es al menos uno de  $\text{CF}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (HCFC-243db),  $\text{CF}_3-\text{CFCl}-\text{CH}_3$  (HCFC-244bb),  $\text{CCl}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCO-1230xf),  $\text{CF}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$  (HCFO-1233xf) y  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$  (HCO-1230xa), y la fluoroolefina obtenida es  $\text{CF}_3-\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) o una mezcla de la misma con  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze).
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de partida es al menos un compuesto seleccionado de las fórmulas (2) y (4),

y la fluoroolefina obtenida es un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}=\text{CHF}$  (6-2) en la que n es un número entero de 0-2.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el material de partida es al menos uno de  $\text{CCl}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCO-1230zd) y  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$  (HCFO-1233zd), y la fluoroolefina obtenida es  $\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHF}$  (HFO-1234ze).

- 5
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el material de partida es  $\text{CF}_3\text{-CH=CHCl}$  (HCFO-1233zd) y la fluorolefina obtenida es  $\text{CF}_3\text{-CH=CHF}$  (HFO-1234ze).
  12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la reacción se realiza en presencia de oxígeno y/o cloro.
  13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la reacción se realiza en presencia de 0,001-0,2 mol de oxígeno por mol del material de partida.