

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 216**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/JP2014/055971**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14174918**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14788297 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2990396**

54 Título: **Método para producir olefina que contiene flúor**

30 Prioridad:

25.04.2013 JP 2013092122

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

13.06.2018

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;
TAKAKUWA, TATSUYA y
KOMATSU, YUZO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 672 216 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

Método para producir olefina que contiene flúor

5 **Campo técnico**

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

10 **Técnica antecedente**

10 Las fluoroolefinas representadas por la fórmula: $CF_3(CX_2)_nCF=CH_2$, la fórmula: $CF_3(CX_2)_nCH=CHF$, y similares son compuestos que tienen una estructura útil como diversos materiales funcionales, disolventes, refrigerantes, agentes de expansión y los monómeros para polímeros funcionales o materiales de partida de tales monómeros. Las fluoroolefinas se usan, por ejemplo, como monómeros para modificar un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno. De estas fluoroolefinas, el compuesto representado por $CF_3CF=CH_2$ (HFO-1234yf) y el compuesto representado por $CF_3CH=CHF$ (HFO-1234ze) han atraído la atención recientemente, ya que ofrecen perspectivas alentadoras como refrigerantes con bajo potencial de calentamiento global.

20 Como ejemplo de métodos para producir las fluoroolefinas representadas por las fórmulas anteriores, se ha notificado un método en el que un material de partida de alcano que contiene cloro o alqueno que contiene cloro que tiene el mismo número de átomos de carbono que el de una fluoroolefina objetivo se hace reaccionar con un agente de fluoración, tal como un fluoro de hidrógeno anhidro, en presencia de un catalizador (véase el documento de patente (PTL) 1 a continuación).

25 En particular, HFO-1234yf, que está llamando la atención como refrigerante con bajo potencial de calentamiento global, se produce por una reacción de fluoración continua de fase gaseosa de olefinas que contienen cloro, tales como HCFO-1233xf, en presencia de un catalizador. Se conoce también un método que usa adicionalmente un gas que tiene propiedades oxidantes, tal como oxígeno y cloro, para evitar el deterioro del catalizador provocado por una reacción continua a largo plazo.

30 Sin embargo, el uso de gas oxígeno para evitar el deterioro del catalizador requiere una temperatura de reacción de aproximadamente 350 °C o mayor. Si la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente 350 °C o menor tal como para mantener la selectividad óptima o la estabilidad óptima del catalizador, es imposible obtener suficientemente un efecto de suprimir el deterioro del catalizador. Además, para obtener suficientemente un efecto de suprimir el deterioro del catalizador, se requiere una cantidad de oxígeno relativamente grande.

35 La adición de gas cloro para evitar el deterioro del catalizador plantea el problema de que el gas cloro, que tiene una reactividad alta, actúa sobre el material de partida o el producto, y reduce la selectividad del producto objetivo. En particular, se produce fácilmente la adición térmica de gas cloro con respecto a un material de partida o producto que contiene dobles enlaces, lo que da como resultado una gran reducción en la selectividad del producto objetivo.

40 Además, en cualquier caso, cuando se añade una vez un gas para evitar el deterioro, permanece junto con la fluoroolefina hasta el final del procedimiento de producción, provocando un problema en el momento de la purificación porque el gas sirve como gas no condensable e inhibe la separación y la purificación de la fluoroolefina.

45 **Lista de referencias**

Bibliografía de patentes

50 PTL 1: US20110160497

Sumario de la invención55 **Problema técnico**

La presente invención se ha llevado a cabo a la luz del estado de la técnica anterior, y el objeto principal de la presente invención es proporcionar un método para producir una olefina que contiene flúor haciendo reaccionar un material de partida de alcano que contiene cloro o alqueno que contiene cloro con fluoruro de hidrógeno anhidro en presencia de un catalizador, siendo capaz el método de conseguir suficientemente un efecto de suprimir el deterioro del catalizador, manteniendo la conversión del material de partida y la selectividad del producto objetivo dentro de intervalos excelentes, y reduciendo los efectos adversos provocados por el uso de una gran cantidad de gas no condensable.

65 **Solución al problema**

Los presentes inventores han realizado una amplia investigación para lograr el objeto anterior y encontrado lo

siguiente. Específicamente, en un método que comprende hacer reaccionar un alcano que contiene cloro o alqueno que contiene cloro específico usado como material de partida con fluoruro de hidrógeno anhidro en presencia de un catalizador, cuando se añade una pequeña cantidad de cloro molecular (menos del 3 % en moles) como inhibidor de deterioro del catalizador al compuesto de partida, y la reacción se realiza a una temperatura tan relativamente baja como de 200 a 350 °C, se logra suficientemente un efecto de suprimir el deterioro del catalizador mientras que se mantienen con intervalos excelentes la conversión del material de partida y la selectividad del producto objetivo. Tal pequeña cantidad de cloro añadida como inhibidor de deterioro del catalizador sólo inhibe ligeramente la separación y purificación del producto objetivo, y por tanto permite la producción eficaz de una olefina que contiene flúor. La presente invención se ha llevado a cabo de este modo.

Más específicamente, la presente invención proporciona el siguiente método para producir una olefina que contiene flúor.

Punto 1. Un método para producir una olefina que contiene flúor representada por la fórmula (7): $CF_3CA=CHB$, en la que uno de A o B es F, y el otro es H,

comprendiendo el método hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno anhidro con al menos un compuesto que contiene cloro en presencia de un catalizador de fluoración que contiene átomo de cromo, seleccionándose el al menos un compuesto que contiene cloro del grupo que consiste en

un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1): $CX_3CClYCH_2Z$, 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;

un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2): $CX_3CH_2CHX_2$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;

un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3): $CX_3CCl=CH_2$, en la que X es independientemente F o Cl;

un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4): $CX_3CH=CHX$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;

un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5): $CH_2XCCl=CX_2$, en la que X es independientemente F o Cl; y

un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (6): $CHX_2CH=CX_2$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;

llevándose a cabo la reacción a una temperatura dentro de un intervalo de 200 a 350 °C en presencia de 0,0001 a 0,03 mol de cloro molecular por mol del compuesto que contiene cloro.

Punto 2. El método para producir una olefina que contiene flúor según el punto 1, en el que el compuesto que contiene cloro es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano, 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano, 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,3,3,3-tetracloropropeno, 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,3,3-tetracloropropeno.

Punto 3. El método para producir una olefina que contiene flúor según el punto 1 o 2, en el que el compuesto que contiene cloro es 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y la temperatura de reacción es de 300 a 350 °C.

Punto 4. El método para producir una olefina que contiene flúor según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, en el que el cloro molecular se usa en una cantidad de 0,001 a 0,01 mol por mol del compuesto que contiene cloro.

El método para producir una olefina que contiene flúor de la presente invención se describe específicamente a continuación.

(I) Compuesto de partida

Como material de partida, la presente invención usa al menos un compuesto que contiene cloro seleccionado del grupo que consiste en los compuestos representados por las fórmulas (1) a (6) a continuación.

Un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1): $CX_3CClYCH_2Z$, 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;

un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2): $CX_3CH_2CHX_2$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;

un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3): $CX_3CCl=CH_2$, en la que X es independientemente F o Cl;

5 un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4): $CX_3CH=CHX$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;

un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5): $CH_2XC(Cl)=CX_2$, en la que X es independientemente F o Cl; y

10 un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (6): $CHX_2CH=CX_2$, en la que X es independientemente F o Cl.

15 Cuando estos compuestos que contienen cloro se usan como material de partida, y se hacen reaccionar con fluoruro de hidrógeno anhidro en las condiciones descritas más adelante, se obtiene con alta selectividad una olefina que contiene flúor objetivo representada por la fórmula (7): $CF_3CA=CHB$, en la que uno de A o B es F, y el otro es H.

20 De los compuestos de partida mencionados anteriormente, los ejemplos específicos de alcanos que contienen cloro representados por la fórmula (1): $CX_3CClYCH_2Z$ incluyen 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano ($CF_3CHClCH_2Cl$ (HCFC-243db)), 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano ($CF_2ClCHClCH_2Cl$ (HCFC-242dc)), 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano ($CFCl_2CHClCH_2Cl$ (HCFC-241dc)). Los ejemplos específicos de alcanos que contienen cloro representados por la fórmula (2): $CX_3CH_2CHX_2$ incluyen 1,1,1,3,3-pentacloropropano ($CCl_3CH_2CHCl_2$ (HCC-240fa)) y similares. Los ejemplos específicos de alquenos que contienen cloro representados por la fórmula (3): $CX_3CCl=CH_2$ incluyen 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ($CF_3CCl=CH_2$ (HCFO-1233xf)), 2,3,3,3-tetracloropropeno ($CCl_3CCl=CH_2$ (HCO-1230xf)), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno ($CF_2ClCCl=CH_2$ (HCFO-1232xf)). Los ejemplos específicos de alquenos que contienen cloro representados por la fórmula (4): $CX_3CH=CHX$ incluyen 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ($CF_3CH=CHCl$ (HCFO-1233zd)), 1,3,3,3-tetracloropropeno ($CCl_3CH=CHCl$ (HCO-1230zd)). Los ejemplos específicos de alquenos que contienen cloro representados por la fórmula (5): $CH_2XC(Cl)=CX_2$ incluyen 1,1,2,3-tetracloropropeno ($CH_2ClCCl=CCl_2$ (HCO-1230xa)). Los ejemplos específicos de alquenos que contienen cloro representados por la fórmula (6): $CHX_2CH=CX_2$ incluyen 1,1,3,3-tetracloropropeno ($CHCl_2CH=CCl_2$ (HCO-1230za)).

En la presente invención, los compuestos de partida anteriores pueden usarse solos o en una combinación de dos o más.

35 (II) Procedimiento de reacción

En el método de producción de la presente invención, el compuesto de partida mencionado anteriormente se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene átomo de cromo. En este método, cuando la reacción se lleva a cabo a una temperatura dentro de un intervalo de 200 a 350 °C en presencia de 0,0001 a 0,03 mol de cloro molecular por mol del compuesto de partida, se logra suficientemente un efecto de suprimir el deterioro del catalizador independientemente de la pequeña cantidad de cloro usada, y también es posible mantener la conversión del material de partida y la selectividad de la olefina que contiene flúor objetivo dentro de intervalos excelentes.

45 La cantidad de cloro molecular suministrada debe ajustarse a aproximadamente de 0,0001 a 0,03 mol y de forma preferible a aproximadamente de 0,001 a 0,01 mol, por mol de un compuesto que contiene cloro usado como material de partida. En la presente invención, la temperatura de reacción se ajusta dentro del intervalo descrito más adelante; de esta manera, se logra suficientemente un efecto en el que se suprime el deterioro del catalizador usando tal cantidad relativamente pequeña de cloro molecular, y se mantiene también una selectividad excelente.

50 El método de realizar la reacción en presencia de cloro molecular no está limitado particularmente. En general, puede suministrarse cloro molecular a un reactor conjuntamente con un compuesto que contiene cloro usado como material de partida. Puede suministrarse también cloro molecular a un reactor después de disolverse en un compuesto que contiene cloro.

55 En el método de producción de la presente invención, se usa un catalizador de fluoración que contiene átomo de cromo como catalizador. Los ejemplos de catalizadores de fluoración que contienen átomo de cromo que pueden usarse incluyen haluros y óxidos. De estos, los ejemplos de catalizadores preferibles incluyen $CrCl_3$, CrF_3 , Cr_2O_3 , CrO_2 , CrO_3 . Estos catalizadores pueden soportarse sobre un portador. Los ejemplos de portadores incluyen, pero no se limitan particularmente a, silicatos de alúmina porosos tipificados por zeolitas, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, carbones activados, óxidos de titanio, óxidos de circonita, óxidos de cinc, fluoruros de aluminio.

60 En la presente invención, es particularmente preferible usar al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxidos de cromo y óxidos de cromo fluorados. Los ejemplos de catalizadores de óxido de cromo y óxidos de cromo fluorados que pueden usarse incluyen óxidos de cromo cristalinos, óxidos de cromo amorfos.

No hay limitación particular en la composición de los óxidos de cromo. Por ejemplo, es preferible usar óxidos de cromo representados por la fórmula de composición: CrO_m , en la que m está en el intervalo de $1,5 < m < 3$, y más preferiblemente $2 < m < 2,75$.

5 Los catalizadores de óxido de cromo que pueden usarse pueden estar en cualquier forma, tal como en forma de polvo o en forma de gránulos siempre y cuando sean adecuadas para la reacción. De estos, son preferibles los catalizadores de óxido de cromo en forma de gránulos. Los catalizadores de óxido de cromo mencionados anteriormente pueden producirse, por ejemplo, mediante el método divulgado en el documento JPH05-146680A.

10 Pueden prepararse óxidos de cromo fluorados, por ejemplo, fluorando óxidos de cromo obtenidos mediante el método descrito anteriormente con fluoruro de hidrógeno (tratamiento con HF). La temperatura de fluoración puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 100 a 460 °C. Por ejemplo, la fluoración del óxido de cromo puede llevarse a cabo suministrando fluoruro de hidrógeno anhidro a un reactor que contiene óxido de cromo. Después de fluorarse el
15 óxido de cromo de esta manera, se suministra el material de partida al reactor, permitiendo de este modo que la reacción para producir un producto deseado avance eficazmente.

En el método de la presente invención, la reacción se lleva a cabo en presencia de fluoruro de hidrógeno. Esta es probablemente la razón por la que la fluoración del catalizador avanza durante la reacción incluso cuando no se realiza un tratamiento de fluoración con antelación.
20

El grado de fluoración no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede usarse adecuadamente un óxido de cromo que tiene un contenido de flúor aproximadamente del 5 al 30 % en peso.

El área superficial del catalizador varía como resultado del tratamiento de fluoración. En general, cuanto mayor es el área superficial específica, mayor es la actividad. El área superficial específica del óxido de cromo después de la fluoración es de forma preferible aproximadamente de 25 a 130 m^2/g , pero no se limita a este intervalo.
25

Además, un catalizador divulgado en el documento JPH11-171806A, que comprende, como componente principal, un compuesto de cromo que contiene al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en indio, galio, cobalto, níquel, cinc y aluminio, puede usarse también como catalizador de óxido de cromo o como catalizador de óxido de cromo fluorado.
30

No hay ninguna limitación particular en el método de usar el catalizador siempre y cuando el catalizador se use de una manera tal que el material de partida se ponga en contacto suficientemente con el catalizador. Por ejemplo, puede emplearse un método de formar una capa de catalizador inmovilizando un catalizador en un reactor, un método de dispersar un catalizador en un lecho fluidizado, u otros métodos.
35

Puede suministrarse generalmente fluoruro de hidrógeno anhidro a un reactor conjuntamente con el compuesto de partida. La cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro que ha de usarse no está particularmente limitada. Para lograr alta selectividad de la olefina que contiene flúor objetivo, la cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro es de forma preferible aproximadamente de 4 mol o más, y más preferiblemente de 8 mol o más, por mol de un compuesto que contiene cloro usado como material de partida.
40

El límite superior de la cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro no está particularmente limitado. Incluso si la cantidad de fluoruro de hidrógeno es excesivamente grande, ejerce poca influencia sobre la selectividad y la conversión; sin embargo, la productividad disminuye debido a un aumento en la cantidad de fluoruro de hidrógeno separada durante la purificación. Por esta razón, la cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro es generalmente de forma preferible aproximadamente de 100 mol o menos y de forma más preferible aproximadamente de 50 mol o menos, por mol de un compuesto que contiene cloro usado como material de partida.
45

En la presente invención, la temperatura de reacción debe estar dentro del intervalo de 200 a 350 °C. Cuando la reacción se realiza en tal intervalo de temperatura relativamente bajo en presencia de cloro molecular en la cantidad específica descrita anteriormente, se logra suficientemente un efecto en el que se evita el deterioro del catalizador mientras que se obtiene la alta selectividad de la olefina que contiene flúor objetivo con formación reducida de subproductos y la conversión del material de partida se mantiene también dentro de un intervalo excelente.
50

En el método de la presente invención, puede seleccionarse una temperatura de reacción preferible dentro del intervalo de temperatura mencionado anteriormente, dependiendo del compuesto de partida que vaya a usarse. Por ejemplo, cuando se usa 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) como material de partida, la temperatura de reacción es de forma preferible aproximadamente de 300 a 350 °C y de forma más preferible aproximadamente de 325 a 350 °C, para obtener la conversión del material de partida y la selectividad del producto objetivo con intervalos excelentes. En este caso, en particular, la cantidad de cloro molecular usada es de forma preferible aproximadamente de 0,001 a 0,03 mol y de forma más preferible aproximadamente de 0,001 a 0,01 mol, por mol de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf).
55

La presión durante la reacción no está particularmente limitada, y la reacción puede llevarse a cabo a presión
60

reducida, presión habitual o presión aumentada. Aunque la reacción puede llevarse a cabo generalmente a una presión próxima a la presión atmosférica (0,1 MPa), también puede avanzar sin problemas a presión reducida de menos de 0,1 MPa. La reacción también puede realizarse a presión aumentada dentro de un intervalo en el que el material de partida no se licúa.

5 Los ejemplos de realizaciones específicas del método de la presente invención incluyen un método que comprende colocar un catalizador de fluoración en un reactor de flujo tubular, e introducir un compuesto que contiene cloro usado como material de partida, fluoruro de hidrógeno anhidro y cloro molecular en del reactor.

10 El compuesto de partida puede estar en forma líquida cuando se suministra siempre y cuando el compuesto de partida esté en forma gaseosa cuando entra en contacto con el fluoruro de hidrógeno anhidro. Por ejemplo, cuando el compuesto de partida es líquido a una temperatura habitual y presión habitual, el compuesto de partida se vaporiza usando un vaporizador (región de vaporización), se hace pasar a través de una región de precalentamiento, y después se suministra a una región de mezclado en la que el compuesto de partida se pone en contacto con fluoruro de hidrógeno anhidro. De esta manera, la reacción se realiza en una fase gaseosa. La reacción puede llevarse a cabo también suministrando el compuesto de partida en forma líquida a un aparato de reacción, calentando una capa de catalizador colocada en el reactor a la temperatura de vaporización del compuesto de partida o mayor, y vaporizando el compuesto de partida cuando el compuesto entra en una región de reacción para reaccionar con fluoruro de hidrógeno.

20 El reactor está compuesto preferiblemente por un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, tal como Hastelloy, Inconel, Monel.

25 El material de partida mencionado anteriormente puede suministrarse directamente al reactor. Si se requiere dilución para controlar la reactividad, el material de partida puede suministrarse conjuntamente con nitrógeno, helio, argón u otro gas que sea inerte para el material de partida y el catalizador. También es posible usar gas oxígeno conjuntamente.

30 Cuando se añade gas inerte y/o gas oxígeno, la cantidad del mismo está deseablemente dentro de un intervalo que no provoca una reducción innecesaria en la reactividad debida a dilución, o dentro de un intervalo que no reduce la eficacia de la purificación como gas no condensable en una etapa posterior. La concentración es preferiblemente tal que la cantidad total del gas inerte y gas oxígeno sea aproximadamente del 10 % en moles o menos, basándose en la cantidad total de los componentes de gas introducidos dentro del reactor, es decir, el compuesto que contiene cloro, fluoruro de hidrógeno anhidro y gas cloro, además de gas inerte y gas oxígeno.

35 Aunque el tiempo de contacto no está limitado, un tiempo de contacto excesivamente corto puede dar como resultado conversión insuficiente en la reacción, mientras que un tiempo de contacto excesivamente prolongado puede dar como resultado una formación aumentada de subproductos indeseables. Teniendo esto en cuenta, puede seleccionarse un tiempo de contacto apropiado. Por ejemplo, el tiempo de contacto, que se representa por W/F_0 , se ajusta preferiblemente a aproximadamente de 0,5 a 70 g·s/ml y de forma más preferible aproximadamente de 1 a 50 g·s/ml. W/F_0 es la razón de la cantidad de catalizador usada $W(g)$ con respecto al caudal total F_0 (caudal a 0 °C, 0,1 MPa: ml/s) del gas de material de partida suministrado al sistema de reacción. El flujo total del gas de material de partida tal como se usa en el presente documento se refiere al total del flujo del compuesto que contiene cloro, fluoruro de hidrógeno anhidro y cloro, y, cuando se usa, el flujo del gas inerte y/o gas oxígeno.

45 (III) Producto de reacción

50 El método descrito anteriormente es capaz de producir una olefina que contiene flúor objetivo representada por la fórmula (7): $CF_3CA=CHB$, en la que uno de A o B es F, y el otro es H, con alta selectividad usando un compuesto que contiene cloro representado por las fórmulas (1) a (6) como material de partida. Incluso cuando la reacción es continuada, se evita una disminución en la actividad catalítica y se mantiene la alta selectividad durante un periodo de tiempo prolongado.

55 Los ejemplos específicos de olefinas que contienen flúor representadas por la fórmula (7) incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) representado por la fórmula: $CF_3CF=CH_2$ y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) representado por la fórmula: $CF_3CH=CHF$. Por ejemplo, el uso de $CF_3CHClCH_2Cl$ (HCFC-243db), $CF_2ClCHClCH_2Cl$ (HCFC-242dc), $CFCl_2CHClCH_2Cl$ (HCFC-241dc), $CF_3CCl=CH_2$ (HCFO-1233xf), $CF_2ClCCl=CH_2$ (HCFO-1232xf), $CH_2ClCCl=CCl_2$ (HCO-1230xa) o $CCl_3CCl=CH_2$ (HCO-1230xf), como material de partida proporciona 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) como componente principal. El uso de $CCl_3CH_2CHCl_2$ (HCC-240fa), $CHCl_2CH=CCl_2$ (HCO-1230za), $CF_3CH=CHCl$ (HCFO-1233zd) o $CCl_3CH=CHCl$ (HCO-1230zd) como material de partida proporciona 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) como componente principal.

60 En el método de la presente invención, una olefina que contiene flúor objetivo representada por la fórmula (7) se obtiene después de que el producto obtenido en la salida del reactor se separa y se recoge por destilación o similar.

65 El 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), un componente principal de los subproductos contenidos en el

producto, puede convertirse fácilmente en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) mediante reacción de deshidrofluoración, y puede usarse eficazmente como compuesto útil.

Efectos ventajosos de la invención

El método de la presente invención, que usa un compuesto que contiene cloro representado por una fórmula específica como material de partida, es capaz de producir una olefina que contiene flúor objetivo con alta selectividad en una conversión material de partida moderada. Incluso cuando la reacción es continuada, se evita una disminución en la actividad catalítica, y se mantiene alta selectividad durante un periodo de tiempo prolongado.

Además, en el método de la presente invención, se usa una cantidad relativamente pequeña de cloro molecular como inhibidor de deterioro del catalizador, haciendo fácil separar y purificar el producto objetivo del producto obtenido.

Tal como se describió anteriormente, el método de la presente invención es capaz de producir de forma continua y eficaz una olefina que contiene flúor con un rendimiento alto sin requerir tratamientos complicados, tales como reemplazo del catalizador y tratamiento de regeneración del catalizador, durante un periodo de tiempo prolongado.

Por lo tanto, el método de la presente invención es muy ventajoso industrialmente como método para producir una olefina que contiene flúor.

Descripción de realizaciones

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

Ejemplo 1

Se colocó un óxido de cromo (7,0 g) representado por la fórmula de composición: CrO_2 en un reactor Hastelloy tubular con un diámetro interno de 1,27 mm y una longitud de 1 m. Se calentó el reactor, y se introdujeron gas nitrógeno y gas fluoruro de hidrógeno para fluorar el catalizador.

Posteriormente, se elevó la temperatura del reactor hasta 350 °C, y se suministraron gas fluoruro de hidrógeno y gas cloro al reactor a caudales de 239 Nml/min y 0,0797 Nml/min, respectivamente, y se mantuvieron durante 0,5 horas. Después se suministró el gas de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HFCO-1233xf)) al reactor a un caudal de 7,97 Nml/min. Aproximadamente 24 horas más tarde, se llevó a cabo la primera toma de muestras del gas efluente del reactor, y se analizó mediante cromatografía de gases.

La tabla 1 muestra los resultados. El 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) en el producto es un compuesto útil que puede convertirse en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) mediante la reacción de deshidrofluoración; por tanto, se muestra la selectividad total de HFO-1234yf y HFC-245cb también en la tabla 1 como un valor total de selectividad de los compuestos útiles.

Después de la primera toma de muestras, se tomaron muestras del gas efluente del reactor cada varias horas y se analizaron mediante cromatografía de gases. De esta manera, se observaron cambios en la conversión de 1233xf. Basándose en estos datos de cambio de conversión, se calculó la velocidad de disminución en la conversión por día, que se muestra en la tabla 1 como medida de deterioro del catalizador.

Los símbolos mostrados en la tabla representan los siguientes compuestos.

1233xf: 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

1234yf: 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

245cb: 1,1,1,2,2-pentafluoropropano

1223xd: 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno

Ejemplo 2

Se realizó la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura del reactor se cambió a 330 °C. La tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo 3

Se realizó la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron los caudales del gas

ES 2 672 216 T3

fluoruro de hidrógeno, HCFO-1233xf y gas cloro a 179 Nml/min, 3,89 Nml/min y 0,0389 Nml/min, respectivamente. La tabla 1 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 1

5 Se realizó la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque se suministró gas oxígeno al reactor a un caudal de 0,797 Nml/min, en lugar de gas cloro. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 2

10 Se realizó la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque se suministró gas oxígeno al reactor a un caudal de 0,0797 Nml/min, en lugar de gas cloro. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 3

15 Se realizó la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque se cambió el caudal del gas cloro a 0,195 Nml/min. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 4

20 Se realizó la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque se suministró gas oxígeno al reactor a un caudal de 2,00 Nml/min, en lugar de gas cloro, se cambió la temperatura del reactor a 300 °C y se cambiaron los caudales del gas hidrógeno y HCFO-1233xf a 280 Nml/min y 20,0 Nml/min, respectivamente. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo comparativo 5

25 Se llevó a cabo la reacción de fluoración como en el ejemplo 1, excepto porque se suministró gas oxígeno al reactor a un caudal de 0,797 Nml/min, en lugar de gas cloro, y la temperatura del reactor se cambió a 330 °C. La tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 1

		Ejemplos		
		1	2	3
Temperatura de reacción (°C)		350	330	350
Tiempo de contacto (W/F ₀ /Nml · s)		1,7	1,7	2,3
Fluoruro de hidrógeno:material de partida (razón molar)		30:1	30:1	46:1
Inhibidor de deterioro del catalizador				
Tipo		Cloro		
% de moles basándose en el material de partida		1 %	1 %	1 %
Conversión de 1233xf (CG, %)		7,1	4,7	7,5
Selectividad (CG, %)	1234yf	63,4	49,3	62,3
	245cb	20,4	24,4	21,6
	1223xd	2,9	6,8	2,3
	Otros	13,3	19,5	13,8
	1234yf + 245cb	83,8	73,7	83,9
Velocidad de reducción en conversión (CG, %/h)		0,0	0,0	0,0

35 Tabla 2

	Ejemplos comparativos				
	1	2	3	4	5
Temperatura de reacción (°C)	350	350	350	300	330
Tiempo de contacto (W/F ₀ /Nml · s)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Fluoruro de hidrógeno:material de partida (razón molar)	30:1	30:1	30:1	14:1	30:1
Inhibidor de deterioro del catalizador					
Tipo	Oxígeno	Oxígeno	Oxígeno	Oxígeno	Oxígeno
% de moles basándose en el material de partida	10 %	1 %	5 %	10 %	10 %

Conversión de 1233xf (CG, %)		5,4	1,9	7,4	1,7	2,9
Selectividad (CG, %)	1234yf	63,5	66,0	55,4	39,0	50,8
	245cb	19,3	20,0	16,8	25,8	25,2
	1223xd	0,0	0,0	14,5	0,0	0,0
	Otros	17,2	14,0	13,3	35,2	24,0
	1234yf + 245cb	82,8	86,0	72,2	64,8	76,0
Velocidad de reducción en conversión (CG, %/h)		0,5	1,0	0,0	0,3	0,3

5 Tal como queda claro a partir de los resultados anteriores, cuando se usó el gas cloro como inhibidor de deterioro del catalizador (ejemplos 1 a 3), se obtuvieron 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que es un producto objetivo, y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), que es un compuesto útil, con alta selectividad, aunque se usó gas cloro en una cantidad de tan solo el 1 % en moles basándose en el material de partida, y la temperatura de reacción fue relativamente de tan solo 330 a 350 °C. Adicionalmente, no se observó disminución en la conversión del material de partida con el tiempo, lo que indica que se evitó el deterioro del catalizador.

10 En contraposición, cuando se usó oxígeno como inhibidor de deterioro del catalizador, y se disminuyó la temperatura de reacción, se redujo enormemente la conversión del material de partida, y el efecto de evitar la reducción en la conversión con el tiempo fue insuficiente aunque se usó oxígeno en una cantidad de hasta el 10 % en moles basándose en el material de partida (ejemplos comparativos 1, 4, y 5). En particular, cuando la cantidad de oxígeno fue del 1 % en moles basándose en el material de partida (ejemplo comparativo 2), la conversión del material de partida fue baja, y el efecto de evitar la reducción en la conversión con el tiempo fue insuficiente aunque la temperatura de reacción fue 350 °C. Además, cuando se usó gas cloro como inhibidor de deterioro del catalizador en una cantidad del 5 % en moles basándose en el material de partida (ejemplo comparativo 3), se disminuyó la selectividad de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que era el producto objetivo, mientras que se formó HCFO-1223xd, que era un producto clorado, en una gran cantidad como subproducto.

20

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una olefina que contiene flúor representada por la fórmula (7): $CF_3CA=CHB$, en la que uno de A o B es F, y el otro es H,
- 5 comprendiendo el método hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno anhidro con al menos un compuesto que contiene cloro en presencia de un catalizador de fluoración que contiene átomo de cromo, seleccionándose el al menos un compuesto que contiene cloro del grupo que consiste en
- 10 un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (1): $CX_3CClYCH_2Z$, 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;
- 15 un alcano que contiene cloro representado por la fórmula (2): $CX_3CH_2CHX_2$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;
- 20 un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (3): $CX_3CCl=CH_2$, en la que X es independientemente F o Cl;
- 25 un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (4): $CX_3CH=CHX$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;
- 30 un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (5): $CH_2XCCl=CX_2$, en la que X es independientemente F o Cl; y
- 35 un alqueno que contiene cloro representado por la fórmula (6): $CHX_2CH=CX_2$, en la que X es independientemente F o Cl, y al menos un X es Cl;
- llevándose a cabo la reacción a una temperatura dentro de un intervalo de 200 a 350 °C en presencia de 0,0001 a 0,03 mol de cloro molecular por mol del compuesto que contiene cloro.
2. Método para producir una olefina que contiene flúor según la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene cloro es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano, 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano, 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,3,3,3-tetracloropropeno, 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,3,3-tetracloropropeno.
3. Método para producir una olefina que contiene flúor según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto que contiene cloro es 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y la temperatura de reacción es de 300 a 350 °C.
- 40 4. Método para producir una olefina que contiene flúor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el cloro molecular se usa en una cantidad de 0,001 a 0,01 mol por mol del compuesto que contiene cloro.