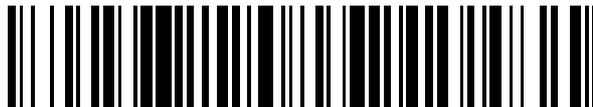


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 373**

51 Int. Cl.:

C07C 17/15 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2015 PCT/JP2015/063938**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15174503**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2015 E 15793310 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020 EP 3109224**

54 Título: **Método de producción de una composición que contiene 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd) y/o 1,1,2-tricoloro-3,3,3-trifluoropropeno (CFO-1213xa)**

30 Prioridad:

16.05.2014 JP 2014102429

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

16.10.2020

73 Titular/es:

**DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Bldg. 4-12, Nakazaki-nishi 2-
chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP**

72 Inventor/es:

**KARUBE, DAISUKE;
OHKUBO, SHUN y
TAKAKUWA, TATSUYA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 787 373 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 de producción de una composición que contiene 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd) y/o 1,1,2-tricloro-3,3,3-trifluoropropeno (CFO-1213xa)

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir una composición que contiene 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd) y/o 1,1,2-tricloro-3,3,3-trifluoropropeno (CFO-1213xa).

Antecedentes técnicos

- 10 El HCFO-1223xd y el CFO-1213xa se han utilizado ampliamente, por ejemplo, como limpiadores, y se conocen diversos métodos de producción. Por ejemplo, se conoce un método de producción que comprende realizar una reacción de fluoración de compuestos de partida, tales como 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) y $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$, utilizando antimonio (por ejemplo, referencia bibliográfica distinta de patentes (RBDP) 1). Además, se conoce un método de producción que comprende realizar la deshidrocloración de compuestos de partida, tales como $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y $\text{CF}_3\text{CHClCHCl}_2$, utilizando un álcali (por ejemplo, referencia bibliográfica distinta de patentes (RBDP) 2). Sin embargo, estos métodos de producción que se realizan en fase líquida son métodos de producción discontinuos, que se indica que tienen una insatisfactoria eficacia de producción.

- 15 Aparte de lo anterior, se conoce un método en el que una fuente de cloro, tal como el cloro gaseoso y el cloruro de hidrógeno gaseoso, y una sustancia oxidativa se someten a una reacción en fase gaseosa con compuestos de partida, tales como el 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) (por ejemplo, referencia bibliográfica de patentes (RBP) 1). En la RBP 2 se describe un medio no inflamable para ciclos de calentamiento que comprende al menos el 50% en masa de al menos uno de 20 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), 1,3-dicloro-3,3-difluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233zd). El HCFO-1223xd se produce mediante la reacción de un compuesto de partida que contiene cloro con cloro. Un método de producción que implica una reacción en fase gaseosa es ventajoso porque tiene la capacidad de producir continuamente un producto objetivo, a diferencia de la 25 reacción en fase líquida descrita anteriormente. Sin embargo, un método de producción que implica una reacción en fase gaseosa genera una gran cantidad de subproductos no deseados, dependiendo de las condiciones de reacción. Por lo tanto, todavía hay margen de mejora en términos de eficacia de producción.

- 30 En consecuencia, se requiere el desarrollo de un método que produzca una composición que contenga HCFO-1223xd y/o CFO-1213xa mediante una reacción en fase gaseosa y que logre una eficacia de producción superior a la de los métodos conocidos.

Lista de referencias bibliográficas

Bibliografía de patentes

RBP 1: WO2009/125199

RBP 2: JP 2013-087187

- 35 Bibliográficas distintas de patentes

RBDP 1: Journal of Chemical Society (1951) pp. 2495 y 2503

RBDP 2: Journal of American Chemical Society (1948) pp. 1027

Compendio de la invención

Problema técnico

- 40 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método que produzca una composición que contenga HCFO-1223xd y/o CFO-1213xa mediante una reacción en fase gaseosa, y que logre una eficacia de producción superior a la de los métodos conocidos.

Solución al problema

- 45 Los autores de la presente invención realizaron una extensa investigación para lograr el objeto anterior y descubrieron que el objeto anterior se logra cuando un compuesto específico que contiene cloro utilizado como compuesto de partida se somete a una reacción de oxiclорación en fase gaseosa en condiciones específicas. Por lo tanto, se ha logrado este objeto de la presente invención.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para producir una composición que contiene HCFO-1223xd y/o CFO-1213xa.

1. Un método para producir una composición que contiene al menos una olefina que contiene flúor seleccionada a partir de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd) y 1,1,2-tricloro-3,3,3-trifluoropropeno (CFO-1213xa), comprendiendo el método:
- 5 someter al menos un compuesto de partida seleccionado de las fórmulas $CF_3CHXCHX_2$ (1-1) y $CF_3CX=CX_2$ (1-2), en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X represente Cl, y un alqueno que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-2): en la que X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X represente Cl,
- a una reacción de oxiclación en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de 380°C o inferior, en presencia de oxígeno gaseoso y cloruro de hidrógeno gaseoso.
- 10 2. El método de producción de acuerdo con el punto 1, en el que el compuesto de partida es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), 3,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243fa), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd).
- 15 3. El método de producción de acuerdo con el punto 1, en el que el compuesto de partida es 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf).
4. El método de producción de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, comprendiendo el método:
- someter al menos un precursor de compuesto de partida seleccionado de la fórmula $CY_3CHXCHX_2$ (2-1) y $CX_3CX=CX_2$ (2-2), en la que cada X sea independientemente H o Cl, con la condición de que al menos dos X' representen Cl, y cada Y sea independientemente F o Cl, y
- 20 un alqueno que contiene cloro representado mediante la fórmula: en la que cada X' es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos dos X' representen Cl,
- a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno para convertir el precursor en el compuesto de partida; y
- 25 someter el compuesto de partida obtenido mediante la conversión a una reacción de oxiclación en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de 380°C o inferior, en presencia de oxígeno gaseoso y cloruro de hidrógeno gaseoso para obtener la composición.
5. El método de producción de acuerdo con el punto 4,
- 30 en el que el precursor del compuesto de partida es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb), 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241db), 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242dc), 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa), 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242fa), 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf) y 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za).
6. El método de producción de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, comprendiendo el método:
- 35 una etapa de generar cloruro de hidrógeno gaseoso sometiendo una parte del compuesto de partida a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno,
- en donde el cloruro de hidrógeno gaseoso generado se utiliza como parte o la totalidad del cloruro de hidrógeno gaseoso utilizado en la reacción de oxiclación en fase gaseosa.
- 40 7. El método de producción de acuerdo con los puntos 4 o 5,
- en el que parte o la totalidad del cloruro de hidrógeno gaseoso utilizado en la reacción de oxiclación en fase gaseosa es cloruro de hidrógeno gaseoso generado cuando el precursor del compuesto de partida se somete a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno.
8. El método de producción de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7, comprendiendo el método:
- 45 una etapa de separar una fracción de alto punto de ebullición que tiene un punto de ebullición de 30°C o superior a presión atmosférica y que contiene al menos uno de HCFO-1223xd y CFO-1213xa procedente de la composición.
9. El método de producción de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 7, comprendiendo el método:

una etapa de separar una fracción de alto punto de ebullición que tiene un punto de ebullición de 30°C o superior a presión atmosférica y que contiene al menos uno de HCFO-1223xd y CFO-1213xa procedente de la composición; y

5 una etapa de reciclar una parte o la totalidad de compuestos procedentes de residuos después de la separación, que contiene tres átomos de carbono y tiene un punto de ebullición inferior al del HCFO-1223xd, en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa.

10. El método de producción de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 9, en el que

(i) el oxígeno gaseoso se utiliza en el momento de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa en una cantidad de ≤ 3 equivalentes con respecto a las sustancias orgánicas totales o

(ii) la reacción de oxiclорación en fase gaseosa se realiza en un intervalo de temperatura de 300-380°C.

10 11. El método de producción de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 9, en el que la reacción de oxiclорación en fase gaseosa se realiza utilizando un catalizador que contiene al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en cromo, cobre, estaño, rutenio, vanadio, niobio, molibdeno, rodio, antimonio, osmio, manganeso, cobalto, y platino.

15 12. El método de producción de acuerdo con el punto 11, en el que el catalizador está soportado sobre al menos un soporte seleccionado del grupo que consiste en cromia, alúmina, circonita, titania, fluoruro de cromo, y fluoruro de aluminio.

Efectos ventajosos de la invención

20 El método de producción de la presente invención, que produce una composición objetivo mediante una reacción en fase gaseosa, permite la producción continua de una composición objetivo y, a este respecto, logra una eficacia de producción superior a la de los métodos conocidos que implican una reacción en fase líquida. Además, el método de producción de la presente invención comprende someter un compuesto específico que contiene cloro utilizado como compuesto de partida a una reacción de oxiclорación en fase gaseosa en condiciones específicas; así, los subproductos son del tipo que se recicla ventajosamente en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa, y la eficacia de producción del método de producción de la presente invención es superior a la de los métodos conocidos que implican una reacción en fase gaseosa.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra una realización del flujo de sustancia de acuerdo con el método de producción (sistema continuo) de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

30 A continuación, se describe el método de producción de la presente invención con detalle.

El método de la presente invención comprende producir una composición que contiene HCFO-1223xd y/o CFO-1213xa. Más específicamente, el método de la presente invención comprende someter al menos un compuesto de partida seleccionado de un alcano que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-1): $CF_3CHXCHX_2$, en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X represente Cl, y un alqueno que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-2): $CF_3CX=CX_2$, en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X represente Cl, a una reacción de oxiclорación en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de 380°C o inferior, en presencia de oxígeno como gas oxidativo y cloruro de hidrógeno gaseoso, para producir una composición que comprende al menos uno olefina que contiene flúor seleccionada entre 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno ($CF_3CCl=CHCl$ (HCFO-1223xd)) y 1,1,2-tricloro-3,3,3-trifluoropropeno ($CF_3CCl=CCl_2$ (CFO-1213xa)).

45 El método de producción de la presente invención, que tiene la característica anterior, produce una composición objetivo mediante una reacción en fase gaseosa, que permite la producción continua de una composición objetivo. A este respecto, el método de producción de la presente invención logra una eficacia de producción superior a la de los métodos conocidos que implican una reacción en fase líquida. Además, el método de producción de la presente invención comprende someter un compuesto específico que contiene cloro utilizado como compuesto de partida a una reacción de oxiclорación en fase gaseosa en condiciones específicas; así, los subproductos son del tipo que se recicla ventajosamente en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa, y la eficacia de producción del método de producción de la presente invención es superior a la de los métodos conocidos que implican una reacción en fase gaseosa.

50 Como compuesto de partida, el método de producción de la presente invención utiliza un alcano que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-1): $CF_3CHXCHX_2$, en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X represente Cl, y/o un alqueno que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-2): $CF_3CX=CX_2$, en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X represente Cl.

Los ejemplos de un alcano que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-1) incluyen 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), y 3,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243fa).

Los ejemplos de un alqueno que contiene cloro representado mediante la Fórmula (1-2) incluyen 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), y 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd).

- 5 De estos compuestos de partida, el HCFO-1233xf es particularmente preferible en la presente invención. El uso de HCFO-1233xf es ventajoso porque está fácilmente disponible, y también porque la diferencia en el punto de ebullición entre el HCFO-1233xf y un compuesto objetivo, es decir, el HCFO-1223xd o el CFO-1213xa, es relativamente grande.

En el método de producción de la presente invención, el gas oxidativo es oxígeno gaseoso.

- 10 El oxígeno gaseoso se utiliza en el momento de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa en una cantidad de preferiblemente 3 equivalentes o inferior, más preferiblemente de 0,05 a 3 equivalentes, y lo más preferiblemente de 0,1 a 1 equivalente, con respecto a las sustancias orgánicas totales. La cantidad "en el momento de la reacción" se refiere a una cantidad en el momento en que se inicia la reacción, cuando se trata de un proceso de reacción discontinuo, y se refiere a una cantidad en la entrada de un reactor, cuando se trata de un proceso de reacción continuo.

- 15 Aunque una cantidad excesivamente grande de gas oxidativo mejora el rendimiento del compuesto objetivo (HCFO-1223xd y/o CFO-1213xa; en lo sucesivo, abreviado como "compuesto objetivo"), también aumenta la generación de subproductos (por ejemplo, un compuesto cuyo enlace C-C está escindido, dióxido de carbono gaseoso, y un compuesto cuyo CF₃ terminal está clorado) que no se pueden convertir en el compuesto objetivo incluso cuando se recicla en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa. Por lo tanto, el uso de una cantidad demasiado grande de gas oxidativo no es preferible. Una cantidad demasiado pequeña del gas oxidativo puede disminuir la eficacia de una reacción de oxiclорación en fase gaseosa, o la eficacia de una reacción de fluoración en fase gaseosa de un compuesto de partida o un precursor del compuesto de partida realizado para generar cloruro de hidrógeno.
- 20

- En el método de producción de la presente invención, la cantidad de cloruro de hidrógeno gaseoso no está limitada, y el cloruro de hidrógeno gaseoso se utiliza en una cantidad preferiblemente de 0,1 a 10 equivalentes, y más preferiblemente de 0,2 a 5 equivalentes, con respecto al compuesto de partida con el que se realiza una reacción de oxiclорación en fase gaseosa. La cantidad de cloruro de hidrógeno gaseoso también se refiere a una cantidad en el momento en que se inicia la reacción cuando se trata de un proceso de reacción discontinuo, y se refiere a una cantidad en la entrada de un reactor cuando se trata de un proceso de reacción continuo.
- 25

- Una cantidad excesivamente grande de cloruro de hidrógeno gaseoso no es preferible porque puede producir reacciones secundarias inducidas por el cloruro de hidrógeno, o hacer que la degradación del catalizador disminuya la actividad cuando se utiliza junto con un catalizador. Una cantidad demasiado pequeña de cloruro de hidrógeno gaseoso puede disminuir la eficacia de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa.
- 30

- El cloruro de hidrógeno gaseoso se puede añadir como cloruro de hidrógeno gaseoso desde el exterior. Alternativamente, se puede utilizar cloruro de hidrógeno gaseoso generado en el método de producción de la presente invención.
- 35

- Por ejemplo, en una realización del método de producción de la presente invención, el método comprende una etapa de generar cloruro de hidrógeno gaseoso sometiendo una parte del compuesto de partida a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno, y el cloruro de hidrógeno gaseoso generado se utiliza como parte o la totalidad del cloruro de hidrógeno gaseoso utilizado en una reacción de oxiclорación en fase gaseosa. En otra realización del método de producción de la presente invención, el método comprende una etapa de someter una parte del compuesto de partida (compuesto de partida A) a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno para convertirlo, mientras se genera cloruro de hidrógeno gaseoso, en un compuesto de partida B o en un compuesto de bajo punto de ebullición que tiene un punto de ebullición más bajo que el compuesto de partida A, y el cloruro de hidrógeno gaseoso generado se utiliza como parte o la totalidad del cloruro de hidrógeno gaseoso utilizado en una reacción de oxiclорación en fase gaseosa. El compuesto de partida B o el compuesto de bajo punto de ebullición que tiene un punto de ebullición más bajo que el compuesto de partida A producido en la reacción de fluoración en fase gaseosa, se pueden someter ambos a la reacción de oxiclорación en fase gaseosa. En otra realización más de la presente invención, un precursor de compuesto de partida se somete a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno, y el cloruro de hidrógeno gaseoso generado cuando el precursor se convierte en un compuesto de partida, se utiliza como parte o la totalidad del cloruro de hidrógeno gaseoso en una reacción de oxiclорación en fase gaseosa.
- 40
- 45
- 50

Los ejemplos específicos del compuesto de partida que se somete a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno para generar cloruro de hidrógeno incluyen HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-243db, y HCFC-243fa.

- 55 El precursor del compuesto de partida que se somete a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno para convertirse en el compuesto de partida mientras se genera cloruro de hidrógeno gaseoso es, por ejemplo, al menos un precursor del compuesto de partida seleccionado de un alcano que contiene cloro representado

mediante la Fórmula (2-1): $CY_3CHXCHX_2$, en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos dos X representen Cl, y cada Y sea independientemente F o Cl, y un alqueno que contiene cloro representado mediante la Fórmula (2-2) $CX_3CX = CX_2$, en la que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos dos X representen Cl.

5 Los ejemplos de alcanos que contienen cloro representados mediante la Fórmula (2-1) incluyen 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb), 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241db), 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242dc), 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC -241fa), y 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242fa). De estos alcanos que contienen cloro, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), y el 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb) son particularmente preferidos desde el punto de vista de la
10 fácil disponibilidad.

Los ejemplos de alquenos que contienen cloro representados mediante la Fórmula (2-2) incluyen 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf), y 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za). De estos alquenos que contienen cloro, el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) y el 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za) son particularmente preferidos desde el punto de vista de, por ejemplo, fácil
15 disponibilidad y estabilidad.

En el método de producción de la presente invención, no sólo el cloruro de hidrógeno gaseoso generado cuando el precursor del compuesto de partida se somete a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando fluoruro de hidrógeno, sino también el compuesto de partida obtenido, se pueden someter a la reacción de oxiclорación en fase gaseosa realizada en el método de producción de la presente invención.

20 La cantidad de fluoruro de hidrógeno utilizada para reaccionar con el compuesto de partida o el precursor del compuesto de partida no está limitada, y es preferiblemente de 1 a 100 equivalentes, y más preferiblemente de 1 a 20 equivalentes, con respecto al compuesto de partida o al precursor del compuesto de partida. La cantidad de fluoruro de hidrógeno utilizada también se refiere a una cantidad en el momento en que se inicia la reacción, cuando se trata de un proceso de reacción discontinuo, y se refiere a una cantidad en la entrada de un reactor, cuando se trata de un
25 proceso de reacción continuo.

En el método de producción de la presente invención, una reacción de oxiclорación en fase gaseosa se desarrolla en un intervalo de temperatura de 380°C o inferior en presencia del compuesto de partida, oxígeno gaseoso, y cloruro de hidrógeno gaseoso para producir una composición que contiene el compuesto objetivo.

30 Las condiciones de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa no están limitadas, siempre que el intervalo de temperatura sea de 380°C o inferior, y siempre que se produzca el compuesto objetivo. El intervalo de temperatura generalmente se ajusta entre 150 y 380°C. El intervalo de temperatura se ajusta preferiblemente entre 300 y 380°C (en particular, entre 330 y 380°C). Aunque una temperatura de reacción demasiado alta mejora el rendimiento del compuesto objetivo, también aumenta la generación de subproductos (por ejemplo, un compuesto cuyo enlace C-C está escindido, dióxido de carbono gaseoso, y un compuesto cuyo CF_3 terminal está clorado) que no se pueden
35 convertir en el compuesto objetivo, incluso cuando se recicla en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa. Por lo tanto, no se prefiere una temperatura de reacción demasiado alta. Una temperatura de reacción demasiado baja puede disminuir la eficacia de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa y, además, un compuesto de partida (por ejemplo, 243db) que tenga un punto de ebullición tan alto como el del compuesto objetivo, permanecería sin ser consumido en la reacción, impidiendo posiblemente la separación del compuesto objetivo de la composición obtenida mediante la
40 reacción.

En el momento de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa, es preferible utilizar un catalizador oxidativo para acelerar la reacción. Los ejemplos de catalizadores incluyen aquellos que contienen un componente tales como cromo, cobre, estaño, rutenio, vanadio, niobio, molibdeno, rodio, antimonio, osmio, manganeso, cobalto, y platino. Estos componentes son catalizadores oxidativos por sí mismos o se convierten en un catalizador oxidativo en presencia de
45 gas oxidativo para funcionar como catalizador. Estos catalizadores se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más. Estos catalizadores pueden estar soportados sobre al menos un soporte, tal como cromia, alúmina, circonita, titanita, fluoruro de cromo y fluoruro de aluminio.

La presión durante la reacción de oxiclорación en fase gaseosa no está particularmente limitada, y la reacción se puede realizar bajo presión reducida, presión normal o presión aumentada. La reacción se lleva a cabo generalmente a una presión cercana a la presión atmosférica (0,1 MPa). La reacción también se desarrolla sin problema bajo una presión reducida de menos de 0,1 MPa. También es posible llevar a cabo la reacción bajo presión aumentada, dentro de un intervalo en el que no se licúe el material de partida.

Los ejemplos de realizaciones específicas del método de la presente invención incluyen un método que comprende colocar opcionalmente un catalizador en un reactor de flujo tubular, e introducir el compuesto de partida, el gas oxidativo, y el cloruro de hidrógeno gaseoso en el reactor.
55

El compuesto de partida puede estar en forma líquida cuando se suministra siempre que el compuesto de partida esté en forma gaseosa durante la reacción. Por ejemplo, cuando el compuesto de partida es líquido a una temperatura y presión habituales, el compuesto de partida se vaporiza utilizando un vaporizador (región de vaporización), se pasa a

través de una región de precalentamiento y luego se suministra a una región de reacción. De esta manera, la reacción se lleva a cabo en una fase gaseosa. Cuando se utiliza un catalizador, la reacción se puede llevar a cabo 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 superior, y vaporizando el compuesto de partida cuando el compuesto entra en la región de reacción.

El reactor está realizado preferiblemente en un material resistente a la acción corrosiva del fluoruro de hidrógeno, como Hastelloy, Inconel o Monel.

Cuando se utiliza un catalizador, el tiempo de contacto del compuesto de partida y el catalizador no está limitado; sin embargo, un tiempo de contacto excesivamente corto da como resultado una conversión insuficiente en la reacción, mientras que un tiempo de contacto excesivamente largo puede dar como resultado una mayor formación de subproductos no deseados. Teniendo esto en cuenta, se puede seleccionar un tiempo de contacto adecuado. Por ejemplo, el tiempo de contacto, que se representa mediante W/F_0 , se ajusta preferiblemente a un intervalo aproximado de 0,5 a 100 g.s/ml, y más preferiblemente a un intervalo aproximado de 1 a 50 g/s/ml. W/F_0 es la relación de la cantidad de catalizador 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.

En el método de producción de la presente invención, es preferible que la reacción de oxiclорación en fase gaseosa produzca continuamente el compuesto objetivo mediante el reciclaje de materiales de partida y subproductos sin reaccionar. Por lo tanto, el rendimiento del compuesto objetivo en una sola reacción de oxiclорación en fase gaseosa es preferiblemente del 1% o superior, y más preferiblemente del 2% o superior, con respecto al compuesto de partida.

Se pueden aplicar varios procedimientos de separación y procesos de separación a la separación y recolección de fracciones para reciclar; separación y recolección de fracciones de alto punto de ebullición que tienen un alto grado de clорación y contienen el compuesto objetivo; y separación y recolección de contenido ácido o sustancia oxidativa, tal como clорuro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno, y cloro gaseoso.

Los ejemplos de un método para separar fracciones incluyen un método de destilación fraccionada o rectificación utilizando una columna de destilación, y un método de destilación extractiva utilizando un disolvente. Además, se puede proporcionar una columna de adsorción o una columna de lavado para retirar, durante el proceso de separación, un contenido de ácido o una sustancia oxidativa utilizada en la reacción. También, es posible proporcionar un depósito de separación de líquidos para retirar y recolectar un contenido de ácido excesivamente utilizado separado de la sustancia orgánica por condensación y licuefacción.

Un ejemplo de un proceso de reciclado eficaz comprende transferir una mezcla de reacción recogida de la salida de un reactor a una columna de destilación, y separar las fracciones de alto punto de ebullición que contienen el compuesto objetivo con un alto grado de clорación (en particular, fracciones de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición de 30°C o más a presión atmosférica) mientras se reciclan las fracciones adecuadas para el reciclado separadas de las fracciones restantes de bajo punto de ebullición con bajo grado de clорación. También es posible transferir una mezcla de reacción recogida desde la salida de un reactor hasta una columna de destilación, comenzando primero con las fracciones separadas que contienen componentes de bajo punto de ebullición que no deben reciclarse y las fracciones de bajo punto de ebullición que deben reciclarse en este orden, y luego las fracciones separadas de alto punto de ebullición que contienen el compuesto objetivo procedentes del residuo después de la separación.

Las fracciones de bajo punto de ebullición para reciclar son preferiblemente las que se pueden convertir en el compuesto objetivo cuando se devuelven a la reacción de oxiclорación en fase gaseosa, y las que tienen una diferencia superior en el punto de ebullición, en comparación con el punto de ebullición del compuesto objetivo. Específicamente, se prefieren las fracciones que tienen una diferencia de punto de ebullición de 10°C o superior, en comparación con el punto de ebullición de las fracciones de alto punto de ebullición, es decir, las fracciones que tienen un punto de ebullición de 20°C o inferior a presión atmosférica. Los ejemplos incluyen HCFO-1233xf, HCFO-1233zd, HCFC-244bb, y HCFC-244fa. Las fracciones de bajo punto de ebullición que tienen un mayor grado de fluoración y un punto de ebullición más bajo que el de las del compuesto de partida también se prefieren para someterlas nuevamente a la reacción de oxiclорación en fase gaseosa para ser recicladas. Los ejemplos incluyen HFC-245cb, HFO-1234ze, y HFC-245fa. Cuando estas fracciones de bajo punto de ebullición vuelven a la reacción de oxiclорación en fase gaseosa, el grado de clорación aumenta gradualmente, y las fracciones de bajo punto de ebullición se convierten finalmente en el compuesto objetivo.

En el método de producción de la presente invención, una mezcla de reacción recogida de la salida de un reactor se transfiere a una columna de destilación, se separan las fracciones de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición de 30°C o superior a presión atmosférica, y se recogen los componentes reciclados procedentes del residuo después de la separación. Esto reduce la generación de subproductos demasiado clорados y dióxido de carbono gaseoso, así como subproductos cuyo enlace C-C está escindido, en el momento de la reacción de reciclado. Además, las fracciones de alto punto de ebullición tienen un punto de ebullición más alto que la temperatura habitual y, por lo tanto, tienen una baja presión de vapor y no requieren un aparato especial cuando se manipulan. En consecuencia,

separar el compuesto objetivo de estas fracciones es muy económico en términos de coste. El HCFO-1223xd tiene un punto de ebullición de 51°C, y el CFO-1213xa tiene un punto de ebullición de 88°C.

En el método de producción de la presente invención, los compuestos necesarios se pueden extraer por separado de las fracciones fluoradas de bajo punto de ebullición y utilizar como compuestos objetivo adicionales. Por ejemplo, el HFO-1234yf y el HFO-1234ze se pueden extraer por separado de fracciones de bajo punto de ebullición y utilizar como compuestos objetivo adicionales. En este caso, un ejemplo del proceso de separación comprende transferir una mezcla de reacción recogida desde la salida de un reactor hasta una columna de destilación, separando la mezcla en (1) fracciones de bajo punto de ebullición que contienen cloruro de hidrógeno; compuestos, tales como HFO-1234yf y HFO-1234ze, que serán compuestos objetivo adicionales; y gases que tienen un punto de ebullición de aproximadamente -20°C o inferior, tales como oxígeno gaseoso y dióxido de carbono gaseoso, y (2) fracciones de alto punto de ebullición que contienen un componente para reciclar; un componente que contiene compuesto objetivo; y fluoruro de hidrógeno. Posteriormente, las fracciones de alto punto de ebullición se separan en fracciones para ser recicladas y fracciones que contienen el compuesto objetivo para obtener de ese modo el compuesto objetivo. Las fracciones de bajo punto de ebullición se transfieren a otra columna de destilación, y se separan en fracciones que tienen el punto de ebullición más bajo y que contienen gas no condensable que tiene un punto de ebullición de aproximadamente -30°C o inferior, tal como el oxígeno gaseoso y el dióxido de carbono gaseoso, y compuestos de bajo punto de ebullición que serán compuestos objetivo adicionales, tales como el HFO-1234yf y el HFO-1234ze. El uso de dicho proceso permite la separación y producción tanto del compuesto objetivo como de los compuestos objetivo adicionales, tales como HFO-1234yf y HFO-1234ze.

20 Ejemplos

A continuación, se describe con más detalle la presente invención con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero no se limita a éstos.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la presente invención)

Se colocó un catalizador de óxido de cromo (Cr_2O_3) (10,5 g) utilizado como catalizador en un reactor tubular Hastelloy que tenía una longitud de 1 m.

Se calentó el reactor, y primero se introdujeron nitrógeno gaseoso y fluoruro de hidrógeno gaseoso para fluorar el catalizador. La temperatura de calentamiento y la velocidad de introducción se aplicaron de manera escalonada, como se muestra en las dos etapas siguientes, para evitar, por ejemplo, el deterioro del catalizador debido a la rápida reacción del catalizador y el fluoruro de hidrógeno.

30 Etapa 1: a 200°C; nitrógeno gaseoso: 450 Nml/min (el caudal a 0°C y 0,1 MPa; lo mismo se aplica en lo sucesivo); fluoruro de hidrógeno gaseoso: 50 Nml/min; 1 hora.

Etapa 2: a 330°C; nitrógeno gaseoso: 100 Nml/min; fluoruro de hidrógeno gaseoso: 400 Nml/min; 1 hora.

Se cambiaron los caudales de nitrógeno gaseoso y fluoruro de hidrógeno gaseoso, y la temperatura, durante un período de 1,5 horas entre la etapa 1 y la etapa 2.

35 Posteriormente, se aumentó la temperatura del tubo de reacción hasta 300°C, que era una temperatura de reacción, se suministraron fluoruro de hidrógeno gaseoso anhidro y cloro gaseoso al reactor a caudales de 120,0 Nml/min y 0,06 Nml/min, respectivamente, y se mantuvo el producto resultante durante 0,5 horas. Posteriormente, se suministró un gas de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ (HCC-240db) como precursor del compuesto de partida a un caudal de 6,0 Nml/min. El caudal total F_0 fue de 126,06 Nml/min, y el tiempo de contacto W/F_0 representado por la cantidad W de catalizador colocado y F_0 fue de 5 g/Nml-seg. La relación equivalente en moles de fluoruro de hidrógeno gaseoso anhidro con respecto al material de partida suministrado fue de 20, y la relación equivalente en moles de cloro gaseoso con respecto al material de partida suministrado fue de 0,01.

45 Aproximadamente 30 horas después, se analizó el gas efluente del reactor mediante cromatografía de gases (GC), y se calcularon los valores siguientes en función del área de la cromatografía de gases: la relación de conversión del material de partida; la selectividad de 1223xd; la selectividad total de 1234yf, 245cb, y 1234ze como productos de reacción que tenían un punto de ebullición de 0°C o inferior; la selectividad total de 244bb y 1233zd como productos de reacción que tenían un punto de ebullición de 0 a 20°C; la selectividad de 1233xf; y la selectividad del producto de descomposición no reciclable.

La Tabla 2 muestra los resultados.

50 Ejemplo 2

Como catalizador, se colocó un catalizador de óxido de cromo Cr_2O_3 (10,0 g) que contenía óxido de vanadio V_2O_5 en una cantidad de 20% en moles a una relación de átomos de metal, en un reactor tubular Hastelloy que tenía una longitud de 1 m.

5 Se fluoró el catalizador como en el método del Ejemplo 1. Posteriormente, se aumentó la temperatura del tubo de reacción hasta 350°C, que era la temperatura de reacción, se suministraron al reactor fluoruro de hidrógeno gaseoso anhidro y oxígeno gaseoso a unos caudales de 60,0 Nml/min y 0,6 Nml/min, respectivamente, y se mantuvo el producto resultante durante 0,5 horas. Posteriormente, se suministró un gas de CF₃CCl=CH₂ (HCFO-1233xf) como material de partida a un caudal de 6,0 Nml/min. El caudal total F₀ fue de 66,6 Nml/min, y el tiempo de contacto W/F₀ fue de 9 g/Nml-s. La relación equivalente en moles de fluoruro de hidrógeno gaseoso anhidro con respecto al material de partida suministrado fue de 10, y la relación equivalente en moles de oxígeno gaseoso con respecto al material de partida suministrado fue de 0,10.

10 Aproximadamente 30 horas después, se analizó el gas efluente del reactor como en el Ejemplo 1, y se calcularon los valores siguientes, en función del área de cromatografía de gases:

la relación de conversión del material de partida; la selectividad de 1223xd; la selectividad total de 1234yf, 245cb, y 1234ze como productos de reacción que tenían un punto de ebullición de 0°C o inferior; la selectividad total de 244bb y 1233zd como productos de reacción que tenían un punto de ebullición de 0 a 20°C; y la selectividad del producto de descomposición no reciclable. La tabla 2 muestra los resultados.

15 Ejemplo 3

Se llevó a cabo una reacción como en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó como catalizador un catalizador de óxido de cromo Cr₂O₃ que contenía óxido de rutenio RuO₂ en una cantidad de 5% en moles a una relación de átomos de metal. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Ejemplo 4

20 Se llevó a cabo una reacción como en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó como catalizador un catalizador de óxido de cromo Cr₂O₃ (50,0 g) que contenía óxido de cobre CuO en una cantidad de 20% en moles a una relación de átomos de metal. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la presente invención)

25 Se llevó a cabo una reacción como en el Ejemplo 2, utilizando 1233xf como material de partida. Sin embargo, se utilizó un catalizador de óxido de cromo Cr₂O₃ como catalizador, se ajustó la temperatura de reacción a 300°C, se ajustó la cantidad de suministro de HF a 57,75 Nml/min, se ajustó la cantidad de suministro de HCFO-1233xf a 8,25 Nml/min, y se ajustó la relación equivalente en moles de HF suministrado con respecto al material de partida a 7. Luego, se suministró cloro gaseoso a 0,06 Nml/min en lugar de oxígeno gaseoso. La tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplo 6

30 Se llevó a cabo una reacción como en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó como catalizador un catalizador de óxido de cromo Cr₂O₃ que contenía óxido de molibdeno pentavalente en una cantidad de 10% en moles a una relación de átomos de metal. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Ejemplo 7: Ejemplo en el que se recicló el gas de salida en el Ejemplo 2

En la Tabla 1 se muestra la composición (% de CG) en cada lugar cuando se llevó a cabo el reciclado.

35

Tabla 1

Lugar	Suministro 1	Suministro de reciclado 2	Salida del reactor 3	Columna de destilación de alto punto de ebullición 4	Columna de destilación de bajo punto de ebullición 5	Columna de separación de bajo punto de ebullición 6
1223xd	-	0	3	94	0	0
1213xa	-	0	0	0	0	0
1233xf	100	88	70	0	71	0
1233zd	-	1	< 1	0	1	0
1234yf	-	4	13	0	14	53
1234ze	-	2	2	0	2	3
245cb	-	4	4	0	4	4
CO2	-	0	6	0	6	35
Otros	-	1	2	6	2	5

Ejemplo comparativo 1: Ejemplo en el que se realizó la reacción de 1233xf utilizando catalizador de Cr_2O_3 sin utilizar oxígeno

Se llevó a cabo la evaluación de la reacción como en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó un catalizador de óxido de cromo Cr_2O_3 como catalizador, y no se suministró gas oxidativo. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

- 5 Ejemplo comparativo 2: Ejemplo en el que se utilizó catalizador de Cr que contenía V, y se aumentó la temperatura de reacción para aumentar el 1223xd

Se llevó a cabo la evaluación de la reacción como en el Ejemplo 2, excepto que se aumentó la cantidad de catalizador hasta 22,2 g, y se cambió la temperatura de reacción a 400°C , para aumentar la cantidad de producción de 1223xd. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

Tabla 2

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5*	Ejemplo 6	Ejemplo comp. 1	Ejemplo comp. 2
Catalizador	Cr	V-Cr	Ru-Cr	Cu-Cr	Cr	Mo-Cr	Cr	V-Cr
Material de partida	240db	1233xf						
Gas oxidativo	Cloro	Oxígeno	Oxígeno	Oxígeno	Cloro	Oxígeno	Ninguno	Oxígeno
Cloruro de hidrógeno	Generado dentro del sistema							
HF/Material de partida	20	10	10	10	7	10	10	10
Cantidad de gas oxidativo/Material de partida	0,01	0,10	0,10	0,10	0,01	0,10	0	0,10
Tiempo de contacto W/F ₀	5	20	9	45	20	9	9	20
Tiempo de reacción °C	300	350	350	350	300	350	350	400
Relación de conversión CG%	100	30	10	20	7	19	10	60
Selectividad de 1223xd CG%	7,8	8	3,4	12	15	4	0,04	15
Selectividad de 1234yf + 245cb + 1234ze CG%	1	65	60	64	48	75	97	15
Selectividad de 1233zd + 244bb CG%	3	1	8	1	11	4	2	5
Selectividad de 1233xf CG%	83	-	-	-	-	-	-	-
Selectividad de subproducto no reciclable CG%	0	26	20	2	0,5	13	0	65

* No de acuerdo con la presente invención.

En la Tabla 2, la relación "HF/material de partida" representa una relación en moles de HF con respecto al material de partida alimentado al reactor, y la "cantidad de gas oxidativo/material de partida" representa una relación en moles de gas de oxidación con respecto al material de partida alimentado al reactor. La unidad de tiempo de contacto W/F_0 es g/Nml·s.

- 5 En el método de producción de la presente invención, se supone que un mecanismo en el que el compuesto objetivo se obtiene sometiendo un compuesto de partida a una reacción de oxiclación en fase gaseosa es igual a, por ejemplo, un mecanismo en el que el hidrógeno sobre el carbono en el compuesto de partida se reemplaza por Cl mediante una reacción de sustitución que comprende radicales de cloro, y además a un mecanismo en el que, cuando el compuesto de partida es un compuesto de olefina, se añade Cl_2 al doble enlace de un compuesto de olefina para obtener una vez un compuesto saturado, y luego se elimina HCL, lo que resulta en la sustitución con Cl. El método de producción de la presente invención tiene la capacidad de producir CFO-1213xa, lo que sugiere que el método de producción de la presente invención tiene la capacidad de producir, basándose en el mismo mecanismo, otros compuestos objetivo, tales como HCFO-1223xd o $CF_3CH=CCl_2$ (HCFO-1223za), que es el compuesto intermedio del mismo.
- 10
- 15 **Explicación de los números de referencia**
- A. Reactor
- B. Columna de destilación
- C. Columna de separación de bajo punto de ebullición
1. Suministro de compuesto de partida, etc.
- 20 2. Reciclado
3. Salida del reactor
4. Salida de la columna de destilación (separación de fracciones de alto punto de ebullición)
5. Salida de la columna de destilación (separación de fracciones de bajo punto de ebullición)
6. Salida de la columna de separación (separación de fracciones de bajo punto de ebullición)

25

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una composición que contiene al menos una olefina que contiene flúor seleccionada a partir de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd) y 1,1,2-tricloro-3,3,3 -trifluoropropeno (CFO-1213xa), que comprende someter al menos un compuesto de partida seleccionado a partir de las fórmulas $CF_3CHXCHX_2$ (1-1) y $CF_3CX=CX_2$ (1-2), en la que X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos una X sea Cl, a una reacción de oxiclорación en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de $\leq 380^\circ C$ en presencia de oxígeno gaseoso y HCl gaseoso.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de partida es al menos uno de 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db),
- 3,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243fa),
- 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), y
- 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd).
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de partida es HCFO-1233xf.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende
- someter al menos un precursor de compuesto de partida seleccionado a partir de las fórmulas $CY_3CHXCHX_2$ (2-1) y $CX_3CX=CX_2$ (2-2), en las que cada X es independientemente H o Cl, con la condición de que al menos dos X' sean Cl, y en la fórmula (2-1) cada Y es independientemente F o Cl, a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando HF para convertir el precursor en el compuesto de partida; y
- someter el compuesto de partida obtenido a una reacción de oxiclорación en fase gaseosa en un intervalo de temperatura de $\leq 380^\circ C$ en presencia de oxígeno gaseoso y cloruro de hidrógeno gaseoso para obtener la composición.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el precursor del compuesto de partida es al menos uno de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa),
- 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb),
- 1,1,2,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241db),
- 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242dc),
- 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa),
- 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242fa),
- 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa),
- 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230xf), y
- 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za).
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende una etapa de generar HCl gaseoso sometiéndolo una parte del compuesto de partida a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando HF, en el que el gas HCl generado se utiliza como parte o la totalidad del HCl gaseoso utilizado en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, en el que parte o la totalidad del HCl gaseoso utilizado en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa es HCl gaseoso generado cuando el precursor del compuesto de partida se somete a una reacción de fluoración en fase gaseosa utilizando HF.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que comprende una etapa de separación de una fracción de alto punto de ebullición que tiene un punto de ebullición de $\geq 30^\circ C$ a presión atmosférica y que contiene al menos uno de HCFO-1223xd y CFO-1213xa procedente de la composición.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende además una etapa de reciclar una parte o la totalidad de los compuestos procedentes del residuo después de la separación, que contienen tres átomos de carbono y tienen un punto de ebullición inferior al del HCFO-1223xd, en la reacción de oxiclорación en fase gaseosa.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que

(i) el oxígeno gaseoso se utiliza en el momento de la reacción de oxiclорación en fase gaseosa en una cantidad de ≤ 3 equivalentes con respecto a las sustancias orgánicas totales; o

(ii) la reacción de oxiclорación en fase gaseosa se realiza a una temperatura de 300-380°C.

5 11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la reacción de oxiclорación en fase gaseosa se realiza utilizando un catalizador que contiene al menos uno de cromo, cobre, estaño, rutenio, vanadio, niobio, molibdeno, rodio, antimonio, osmio, manganeso, cobalto y platino.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador está soportado sobre al menos un soporte seleccionado de cromia, alúmina, circonita, titania, fluoruro de cromo y fluoruro de aluminio.

FIG. 1

