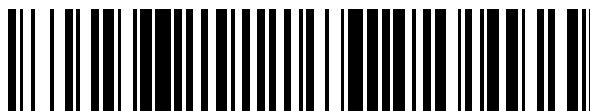


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 365**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2008** **E 11169499 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013** **EP 2371794**

54 Título: **Procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno**

30 Prioridad:

27.12.2007 US 17052 P

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

09.04.2013

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

SHIBANUMA, TAKASHI y
TAKAHASHI, KAZUHIRO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 365 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno.

5 Estado de la técnica

Los CFCs (clorofluorcarburos) y HCFCs (hidroclorofluorcarburos) fueron utilizados tradicionalmente como refrigerantes. Dado que estas sustancias pueden causar el agotamiento de la capa de ozono, como refrigerantes sustitutos se han utilizado ampliamente HFCs (hidrofluorcarburos) en particular HFC-125 (pentafluoretano) y HFC-32 (difluorometano). Sin embargo, los HFC-125 y HFC-32 son potentes sustancias para el calentamiento global y causan un problema en cuanto a la difusión de estas sustancias que afectan de manera adversa al calentamiento global. Aunque estas sustancias son recuperadas de aparatos que están en desuso con la finalidad de prevenir su difusión y en consecuencia el calentamiento global, todas estas sustancias pueden no ser recuperadas. Igualmente, la difusión causada por fugas o similar no puede ser despreciada. Como consecuencia, se ha estudiado el CO₂ y compuestos hidrocarbonados para su uso como otros refrigerantes sustitutos. Sin embargo, el CO₂ refrigerante tiene una pobre eficiencia y requiere un dispositivo más grande, de manera que surge una cantidad de problemas a la hora de reducir la emisión total de gases de invernadero incluyendo el consumo de energía del dispositivo. Igualmente, los compuestos hidrocarbonados presentan problemas respecto a seguridad debido a su alta combustibilidad.

Recientemente, se ha mostrado un intenso interés hacia, como un refrigerante sustituto capaz de solucionar estos problemas, 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (o 2,3,3,3-tetrafluorpropeno, CF₃CF=CH₂, referido también de aquí en adelante como "HFC-1234yf"), que es un HFC de una olefina que tiene un bajo coeficiente de calentamiento.

Hasta ahora se han descrito algunos procedimientos para la producción de HFC-1234yf. El Documento de Patente 1 indicado más abajo describe un procedimiento de uso de CF₃CF=CH₂ como una materia prima, halogenación del mismo y luego sometimiento a una reacción de deshidrofluoración para obtener HFC-1234yf. El Documento de Patente 2 indicado más abajo describe un procedimiento de hidrogenación de una olefina fluorada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono a través de al menos dos etapas de reacción para proporcionar un alcano, y deshidrofluoración del alcano para producir una olefina fluorada tal como HFC-1234yf. El Documento de Patente 3 indicado más abajo describe un procedimiento de obtención directa de HFC-1234yf a partir de una mezcla de CF₃CF₂CHCl₂ (HCFC-225ca) y CClF₂CF₂CHClF (HCFC-225cb) empleando un catalizador de Pd/C. El Documento de Patente 4 indicado más abajo describe un procedimiento de acoplamiento de un alcano que tiene 1 átomo de carbono con un alcano que tiene 2 átomos de carbono para producir una olefina que tiene 3 átomos de carbono tal como HFC-1234yf. El Documento de Patente 5 indicado más abajo describe un procedimiento de síntesis de un alcano que tiene 3 átomos de carbono por reacción de un alcano que tiene 1 átomo de carbono con un alcano que tiene 2 átomos de carbono, y deshidrohalogenación del alcano sintetizado para producir una olefina fluorada tal como HFC-1234yf. El Documento de Patente 6 indicado más abajo describe un procedimiento para pasar CF₃CHFCHF₂ (HFC-236ea) y CF₃CHFCH₂F (HFC-245eb) simultáneamente a través de una capa de catalizador y someterlos a deshidrofluoración para producir de forma directa una mezcla de HFC-1225ye (1,1,1,2,3-pentafluorpropeno) y HFC-1234yf. El Documento de Patente 7 indicado más abajo describe un procedimiento de fluoración de CX₃CXYCH₃ con HF de manera simultánea con una reacción de deshidrofluoración para producir HFC-1234yf.

Documento de Patente 1: WO 2007/056194

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente US No. de publicación 2007/0179324

Documento de Patente 3: WO 2007/086972

Documento de Patente 4: WO 2007/056127

Documento de Patente 5: WO 2007/056128

Documento de Patente 6: WO 2007/117391

Documento de Patente 7: WO 2007/056148

Documento de Patente 8: WO 93/25510

Descripción de la invención

Sin embargo, estos procedimientos pueden producir con frecuencia, además del HFC-1234yf como el producto buscado y HFC-245eb como un precursor del mismo, subproductos que no pueden ser convertidos a HFC-1234yf. Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento capaz de producir HFC-1234yf con una mayor selectividad que aquella de los métodos convencionales.

Los presentes inventores han estudiado acerca del uso de hexafluorpropeno (HFP) como una materia prima para la producción de HFC-1234yf, y también han estudiado de manera intensiva acerca del procedimiento adecuado para llevar a cabo la deshidrogenación, destilación y deshidrofluoración, llegando finalmente al desarrollo de la presente invención.

5 En el único aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) que comprende las etapas de:

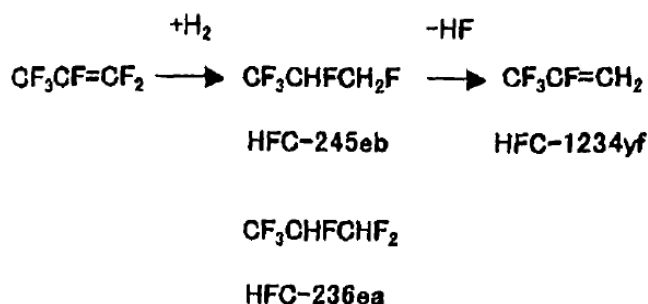
p) hidrogenar una materia prima de hexafluorpropeno a una temperatura de 30 a 50° C en presencia de un catalizador de reducción para obtener una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluorpropano (HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluorpropano (HFC-245eb);

10 q) someter la mezcla de reacción obtenida en la etapa p) a destilación para separarla en una fracción 1B que comprende 1,1,1,2,3-pentafluorpropano (HFC-245eb) y una fracción 2B que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluorpropano (HFC-236ea); y

r) someter la fracción 1B a una reacción de deshidrofluoración para obtener una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf),

15 con lo que se obtiene 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) en la mezcla de reacción de la etapa r).

Se considera que, en el procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, para producir HFC-1234yf a partir de HFP, proceden las siguientes reacciones:



20 Los presentes inventores han comprobado que se obtiene directamente HFC-245eb, además de HFC-236ea, por hidrogenación de HFP bajo condiciones adecuadas, y el HFC-245eb resultante es separado por destilación y es deshidrofluorado para obtener HFC-1234yf. De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, llega a ser posible producir HFC-1234yf con una mayor selectividad.

El procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto anterior de la presente invención puede además comprender suministrar la fracción 2B obtenida en la etapa q) a la reacción de hidrogenación de la etapa p).

25 Por tanto, el HFC-236ea como un producto intermedio puede ser sometido a hidrogenación para obtener HFC-245eb.

Sin embargo, el segundo aspecto de la presente invención no queda limitado a esto último. No es necesario utilizar la fracción 2B para la hidrogenación.

30 De acuerdo con la presente invención, se puede producir 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) con una mayor selectividad mediante el uso de hexafluorpropeno (HFP) como materia prima y combinando adecuadamente las operaciones de hidrogenación, deshidrofluoración y destilación.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un diagrama esquemático para explicar un procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) que no está de acuerdo con la presente invención.

35 La figura 2 muestra un diagrama esquemático para explicar un procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) de acuerdo con la presente invención.

Los siguientes números representan los siguientes elementos: 11-17, 21-25... línea; R11, R21... reactor (reacción de hidrogenación); R12, R22... reactor (reacción de deshidrofluoración); T11, T12, T21... columna de destilación; F1, F2... alimentación (mezcla); S11... primera corriente (mezcla de reacción); S12... segunda corriente (mezcla de reacción); S13... tercera corriente (fracción 1A); S14... cuarta corriente (fracción 2A); S15... quinta corriente (fracción 3A); S16... sexta corriente (fracción 4A); S21... primera corriente (mezcla de reacción); S22... segunda

corriente (fracción 1B); S23... tercera corriente (mezcla de reacción); y S24... cuarta corriente (fracción 2B).

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Una modalidad de la presente invención será descrita con detalle a continuación haciendo referencia a los dibujos.

(Modalidad 1) (al margen de esta invención)

- 5 La presente modalidad se refiere a una manera en la cual después de una reacción de hidrogenación, se efectúa una deshidrofluoración y luego una destilación (tipo "doblado").

10 Con referencia a la figura 1, una materia prima de hexafluorpropeno (HFP) se alimenta desde el exterior a una línea 11, y una sexta corriente (S16) tomada de una columna de destilación T12 a través de una línea 17 como se menciona más abajo se recicla a la línea 11. La sexta corriente (S16) es una fracción 4A que contiene 1,1,1,2,3-pentafluorpropeno (HFC-1225ye). De este modo, la mezcla de HFP y HFC-1225ye, como una alimentación (F1), se alimenta a un reactor R11 a través de la línea 11.

15 La mezcla de HFP y HFC-1225ye alimentada como la alimentación (F1) se somete a hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción en el reactor R11 (en la figura 1 se omite el suministro de H₂) para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluorpropano (HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluorpropano (HFC-245eb). En la mezcla de reacción, aunque pueden permanecer de manera ligera HFP y HFC-1225ye sin reaccionar, es preferible que no exista prácticamente ningún material que finalmente no pueda convertirse a HFC-1234yf.

20 Como catalizador de reducción, por ejemplo, se puede emplear un catalizador de reducción general. Un catalizador de reducción preferido es un metal soportado tal como Pd, Pt, Rh, Ru o Re sobre carbón activo, un óxido metálico tal como alúmina o un fluoruro metálico. La proporción de metal soportado es de 0,1 a 20% en peso, con preferencia de 0,1 a 10% en peso y más preferentemente de 0,5 a 5% en peso.

Dado que la capacidad de reducción varía en función del tipo de catalizador y la reducción puede proceder de manera excesiva o puede no proceder (una relación de conversión puede no incrementar), el catalizador se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con los fines de la presente modalidad.

25 La presión de reacción no está limitada particularmente y la reacción puede proceder bajo presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción bajo presión normal o presión incrementada. La presión es con preferencia del orden de 0,1 a 1,5 MPaG (presión manométrica), puesto que dicha presión presenta la ventaja de que con ella no se requiere un dispositivo comparativamente grande para que proceda la reacción. Sin embargo, también es posible aplicar una presión fuera del intervalo anterior.

30 La temperatura de reacción es normalmente del orden de 30 a 400° C aproximadamente, con preferencia de 30 a 300° C aproximadamente y más preferentemente de 30 a 180° C aproximadamente. La cantidad de subproductos se puede suprimir a una cantidad comparativamente pequeña por el hecho de que la temperatura de reacción no es innecesariamente alta. Dado que esta reacción es una reacción exotérmica, se puede producir localmente una temperatura mayor que la temperatura del intervalo anterior (en una parte del catalizador).

35 El tiempo de contacto viene representado por W/F0 (g.Nml⁻¹.seg) (en este caso, F0 (Nml⁻¹.seg) representa la cantidad de la alimentación (F1) suministrada al reactor F11, y W (g) representa la cantidad de catalizador que rellena el reactor R11), es normalmente del orden de 0,1 a 30, y es con preferencia del orden de 0,5 a 15 aproximadamente (el símbolo "N" en la unidad significa la conversión en una condición normal a 0° C y 1 atm, y lo mismo se aplicará de aquí en adelante). El tiempo de contacto ejerce una influencia sobre la selectividad y relación de conversión y, por tanto, se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con los fines perseguidos.

40 El hidrógeno (H₂) usado para la hidrogenación se mezcla normalmente con HFP como materia prima y HFC-1225ye en una relación no menor de una cantidad teóricamente equivalente y se suministra al reactor R11. Por tanto, la relación molar en el suministro de H₂/(HFP y HFC-1225ye) es normalmente del orden de 1 a 6 y más preferentemente de 1 a 3.

45 A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R11 se toma como una primera corriente (S11) a través de la línea 12 y se suministra al reactor R12. Entonces, HFC-236ea y HFC-245eb en la mezcla de reacción se someten a deshidrofluoración para producir 1,1,1,2,3-pentafluorpropeno (HFC-1225ye) y 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf). En la mezcla de reacción así obtenida, pueden permanecer HFC-236ea, HFC-245eb sin reaccionar y otros similares.

50 Para la reacción de deshidrofluoración se puede emplear un catalizador usado para una reacción de deshidrohalogenación en general. El catalizador es concretamente, por ejemplo, un oxifluoruro metálico o un fluoruro metálico y más concretamente oxifluoruro de cromo, oxifluoruro de aluminio, fluoruro de niobio, fluoruro de magnesio, fluoruro de tántalo o fluoruro de antimonio, pero el catalizador no queda limitado particularmente a los anteriores. Según otro ejemplo, también se puede emplear un catalizador a base de carbón activo como el descrito en el Documento de Patente 8 indicado anteriormente.

La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción puede proceder bajo presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción bajo presión normal. La reacción bajo presión normal es ventajosa en comparación con la reacción bajo presión incrementada en vista del equilibrio y tiene una ventaja en comparación con la reacción bajo presión reducida ya que no requiere un dispositivo comparativamente grande.

- 5 La temperatura de reacción, en el caso de una reacción bajo presión normal, puede ser de 200 a 600° C aproximadamente y con preferencia del orden de 250 a 450° C.

- 10 El tiempo de contacto viene representado por W'/F_0' ($\text{g}\cdot\text{Nml}^{-1}\cdot\text{seg}$) (en este caso, F_0' ($\text{Nml}\cdot\text{seg}^{-1}$) representa la cantidad de la primera corriente (S11) y, en caso dado, de una quinta corriente (S15) más abajo mencionada y suministrada al reactor R12, y W' (g) representa la cantidad del catalizador que rellena el reactor R12) y puede ser normalmente del orden de 0,1 a 120 aproximadamente y con preferencia es del orden de 0,5 a 60 aproximadamente.

En las reacciones de la presente modalidad, la reacción de deshidrofluoración es una etapa limitada en el tiempo.

- 15 A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R12 después de la deshidrofluoración se toma como una segunda corriente (S12) a través de la línea 13 y se suministra a una columna de destilación T11. La segunda corriente (S12) contiene HFC-1234yf (punto de ebullición normal de alrededor de -29° C) y HFC-1225ye (punto de ebullición normal de alrededor de -19,5° C (isómero Z) y de alrededor de -15,3° C (isómero E)) y se separa por destilación en una fracción 1A que contiene HFC-1234yf (componente de bajo punto de ebullición) y una fracción 2A que contiene HFC-1225ye (componente de alto punto de ebullición).

- 20 La fracción 1A se toma de la columna de destilación T11 como una tercera corriente (S13) a través de la línea 14. La fracción 1A está compuesta preferentemente de HFC-1234yf de manera sustancial, y por la fracción 1A, se puede obtener HFC-1234yf.

La fracción 2A se toma de la columna de destilación T11 como una cuarta corriente (S14) a través de la línea 15. La fracción 2A puede contener generalmente, además de HFC-1225ye, HFC-245eb (punto de ebullición normal de alrededor de 23° C) y/o HFC-236ea (punto de ebullición normal de alrededor de 6° C).

- 25 La fracción 2A así obtenida después de tomarse de la columna de destilación T11 como la cuarta corriente (S14), se suministra a otra columna de destilación T12 y se separa por destilación en una fracción 3A que contiene al menos uno de, generalmente ambos de, HFC-245eb y HFC-236ea (componentes de alto punto de ebullición) y en una fracción 4A que contiene HFC-1225ye (componente de bajo punto de ebullición). La fracción 3A se toma de la columna de destilación T12 a través de la línea 16 como una quinta corriente (S15) y puede ser retornada al reactor R12 en donde se somete a la reacción de deshidrofluoración. La fracción 4A se toma de la columna de destilación T12 a través de la línea 17 como la sexta corriente (S16) y se suministra al reactor R11 junto con HFP como la alimentación (F1) como se ha mencionado anteriormente, en donde se somete a la reacción de hidrogenación.

- 30 Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, se puede producir HFC-1234yf con una alta selectividad llevando a cabo las reacciones sucesivas para obtener HFC-1234yf a partir de HFP a través de HFC-1225ye según el procedimiento simplificado. El procedimiento de la presente modalidad se puede efectuar de manera continua.

- 40 Aunque la cantidad de impurezas producidas en la presente modalidad es muy pequeña, las impurezas de bajo punto de ebullición y de alto punto de ebullición se pueden separar de la corriente o corrientes (por ejemplo, la corriente de producto y la corriente de reciclo) por destilación, si ello resulta adecuado. El fluoruro de hidrógeno (HF) producido durante la etapa puede ser separado y eliminado por lavado con agua y/o destilación, si resulta adecuado. Aunque el hidrógeno (H_2) sin reaccionar puede existir en la corriente o corrientes, el mismo puede ser tratado adecuadamente, por ejemplo, por separación y eliminación, o puede ser reciclado al reactor R11.

(Modalidad 2) (de acuerdo con esta invención)

- 45 La presente modalidad se refiere a una manera en la cual después de una reacción de hidrogenación, se lleva a cabo una destilación y luego se efectúa una deshidrofluoración (tipo "directo"). De aquí en adelante, la presente modalidad es similar a la modalidad 1 salvo que se especifique otra cosa.

- 50 Con referencia a la figura 2, una materia primera de hexafluorpropeno (HFP) se alimenta desde el exterior a una línea 21 y se toma una cuarta corriente (S24) de una columna de destilación T21 a través de una línea 24 como se indica a continuación y se recicla a la línea 21. La cuarta corriente (S24) es una fracción 2B que contiene HFC-236ea. De este modo, la mezcla de HFP y HFC-236ea, como una alimentación (F2), se alimenta a un reactor R21 a través de la línea 21. Sin embargo, debe observarse que la alimentación de HFC-236ea no es esencial para la presente modalidad.

- 55 La mezcla de HFP y HFC-236ea alimentada como la alimentación (F2) se somete a hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción en el reactor R21 (en la figura 2, se omite el suministro de H_2) para producir HFC-236ea y HFC-245eb. En la presente modalidad, incluso si solo se alimenta HFP como la alimentación (F2), el HFC-245eb

se puede producir directamente a partir de HFP. En la mezcla de reacción, también puede estar contenido HFC-1225ye.

Como catalizador de reducción, se puede emplear por tanto cualquier agente de reducción adecuado capaz de producir directamente HFC-245eb a partir de HFP, por ejemplo, aquellos mencionados en la Modalidad 1.

- 5 Dado que la capacidad de reducción varía en función del tipo de catalizador y la reducción puede proceder de manera excesiva o puede no proceder (una relación de conversión puede no incrementar), el catalizador se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con los fines de la presente modalidad.

10 La presión de reacción no está limitada particularmente y la reacción puede proceder bajo presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción bajo presión normal o presión incrementada. La presión es con preferencia del orden de 0,1 a 1,5 MPaG (presión manométrica), puesto que dicha presión presenta la ventaja de que con ella no se requiere un dispositivo comparativamente grande para que proceda la reacción. Sin embargo, también es posible aplicar una presión fuera del intervalo anterior.

15 La temperatura de reacción es normalmente del orden de 30 a 500° C aproximadamente, con preferencia de 30 a 400° C aproximadamente y más preferentemente de 30 a 300° C aproximadamente. La cantidad de subproductos se puede suprimir a una cantidad comparativamente pequeña por el hecho de que la temperatura de reacción no es innecesariamente alta. Dado que esta reacción es una reacción exotérmica, se puede producir localmente una temperatura mayor que la temperatura del intervalo anterior (en una parte del catalizador).

20 El tiempo de contacto viene representado por W/F_0 ($\text{g} \cdot \text{Nml}^{-1} \cdot \text{seg}$) (en este caso, F_0 ($\text{Nml}^{-1} \cdot \text{seg}$) representa la cantidad de la alimentación (F_2) suministrada al reactor F_{21} , y W (g) representa la cantidad de catalizador que rellena el reactor R_{21}), es normalmente del orden de 0,1 a 30, y es con preferencia del orden de 0,5 a 15 aproximadamente. El tiempo de contacto ejerce una influencia sobre la selectividad y grado de conversión y, por tanto, se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con los fines perseguidos.

25 El hidrógeno (H_2) usado para la hidrogenación se mezcla normalmente con HFP como la materia prima (y HFC-236ea cuando este exista en la alimentación como en la presente modalidad) en una relación no más pequeña de una cantidad teóricamente equivalente y se suministra al reactor R_{21} . Por tanto, la relación molar en el suministro (que corresponde a la relación en volumen en un estado gaseoso) de H_2/HFP (o $\text{H}_2/(\text{HFP y HFC-236ea})$) cuando HFC-236ea existe en la alimentación como en la presente modalidad) es normalmente del orden de 1 a 6 y más preferentemente de 1 a 4.

30 Entonces, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R_{21} se toma como una primera corriente (S_{21}) a través de una línea 22 y se suministra a una columna de destilación T_{21} . La primera corriente (S_{21}) contiene HFC-245eb y HFC-236ea y se separa por destilación en una fracción 1B que contiene HFC-245eb (componente de alto punto de ebullición) y una fracción 2B que contiene HFC-236ea (componente de bajo punto de ebullición).

35 La fracción 1B se toma de la columna de destilación T_{21} a través de una línea 23 como una segunda corriente (S_{22}) y se suministra a un reactor R_{22} . Y el HFC-245eb en la fracción 1B se somete a deshidrofluoración para producir HFC-1234yf.

Las condiciones de la reacción de deshidrofluoración son las mismas que aquellas de la Modalidad 1.

40 La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción puede proceder bajo presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción bajo presión normal. La reacción bajo presión normal es ventajosa en comparación con la reacción bajo presión incrementada en vista del equilibrio y tiene una ventaja en comparación con la reacción bajo presión reducida ya que no requiere un dispositivo comparativamente grande.

La temperatura de reacción, en el caso de una reacción bajo presión normal, puede ser de 200 a 600° C aproximadamente y con preferencia del orden de 250 a 450° C.

45 El tiempo de contacto viene representado por W'/F_0' ($\text{g} \cdot \text{Nml}^{-1} \cdot \text{seg}$) (en este caso, F_0' ($\text{Nml} \cdot \text{seg}^{-1}$) representa la cantidad de la segunda corriente (S_{22}) y, en caso dado, de la corriente de reciclo más abajo mencionada y suministrada al reactor R_{22} , y W' (g) representa la cantidad del catalizador que rellena el reactor R_{22}) y puede ser normalmente del orden de 0,1 a 120 aproximadamente y con preferencia es del orden de 0,5 a 60 aproximadamente.

50 Aunque también puede permanecer el HFC-245eb sin reaccionar, la mezcla de reacción así obtenida contiene preferentemente HFC-1234yf de alta pureza. Por tanto, se puede obtener HFC-1234yf. Si se desea, la mezcla de reacción puede ser separada en una fracción que contiene HFC-1234yf y una fracción que contiene HFC-245eb y esta última fracción puede ser retornada (corriente de reciclo) al reactor R_{22} , en donde se somete a la reacción de deshidrofluoración. Igualmente, en las reacciones de la presente modalidad, la reacción de deshidrofluoración es una etapa limitada en el tiempo.

Por otro lado. La fracción 2B se toma de la columna de destilación T_{21} a través de una línea 24 como la cuarta

corriente (S24) y se suministra al reactor R21 junto con HFP como la alimentación (F2), como se ha mencionado anteriormente, en donde se somete a la reacción de hidrogenación. La fracción 2B puede generalmente contener HFC-1225ye, además de HFC-236ea.

5 Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, se puede producir HFC-1225ye con una alta selectividad mediante el procedimiento muy similar que utiliza la reacción capaz de obtener directamente HFC-245eb a partir de HFP. El procedimiento de la presente invención también puede ser efectuado de manera continua.

10 Aunque la cantidad de impurezas producidas en la presente modalidad es muy pequeña, las impurezas de bajo y alto punto de ebullición pueden ser separadas de la corriente o corrientes (por ejemplo, la corriente producto y la corriente de reciclo) por destilación, si ello resulta adecuado. El fluoruro de hidrógeno (HF) producido durante la etapa puede ser separado y eliminado mediante lavado con agua y/o destilación, si ello es adecuado. Aunque el hidrógeno (H₂) sin reaccionar puede existir en la corriente o corrientes, el mismo puede ser tratado adecuadamente, por ejemplo, mediante su separación y eliminación, o mediante su reciclo al reactor R21.

[Ejemplo 1] (Al margen de la invención)

El procedimiento de acuerdo con la Modalidad 1 se describe con detalle haciendo referencia a la figura 1.

15 Como materia prima, el HFP se utilizó en estado gaseoso. Esta materia prima y una sexta corriente (S16) reciclada desde la columna de destilación T12 se combinaron y luego se alimentaron, como una alimentación (F1) al reactor R11, en donde la alimentación se sometió a la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción. Como catalizador de reducción, se utilizó un catalizador de Pd soportado en carbón activo (proporción de Pd soportado: 3% en peso). Las condiciones de reacción fueron como sigue: la temperatura de reacción fue de 200°
20 C y la presión de reacción fue la presión normal. La relación en volumen en el suministro de H₂/(HFP y HFC-1225ye) se ajustó a un valor de 3. W/F0 = 8 (g·NMI⁻¹·seg) en donde F0 (Nml·seg⁻¹) representa la cantidad de la alimentación (F1) suministrada al reactor R11 y W (g) representa la cantidad de catalizador que rellena el reactor R11.

25 La mezcla de reacción obtenida en el reactor R11 se tomó como una primera corriente (S11) y se suministró al reactor R12 en donde se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Una quinta corriente (S15) reciclada desde la columna de destilación T12 también se suministró al reactor R12 y se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Como catalizador, se utilizó un catalizador de oxifluoruro de cromo (contenido en flúor: alrededor de 31,4% en peso). Las condiciones de reacción fueron como sigue: la temperatura de reacción fue de 400° C y la presión de reacción fue la presión normal. W'/F0' = 20 (g·NMI⁻¹·seg) en donde F0' (Nml·seg⁻¹) representa la cantidad de la primera corriente (S11) y de la quinta corriente (S15) suministradas al reactor R12, y W' (g) representa la cantidad del catalizador que rellena el reactor R12.
30

35 La mezcla de reacción obtenida en el reactor R12 después de la deshidrofluoración se tomó como una segunda corriente (S12) y se transfirió a la columna de destilación T11, en donde se separó en una tercera corriente (S13) como una parte de bajo punto de ebullición y en una cuarta corriente (S14) como una parte de alto punto de ebullición. La cuarta corriente (S14) resultante fue transferida a la columna de destilación T12, en donde se separó en una quinta corriente (S15) como una parte de alto punto de ebullición y en una sexta corriente (S16) como una parte de bajo punto de ebullición. La quinta corriente (S15) y la sexta corriente (S16) resultantes se reciclaron por entero al reactor R12 y al reactor R11 respectivamente, como se ha descrito con anterioridad.

40 Doce horas después del comienzo de la operación, las composiciones de la alimentación (F1) y de las corrientes primera a sexta (S11 a S16) fueron analizadas por cromatografía de gases para determinar la velocidad de flujo de cada componente excluyendo el hidrógeno (H₂) y el fluoruro de hidrógeno (HF). Los resultados se muestran en la tabla 1. En la tabla, el símbolo “-” significa ausencia de detección y “traza” significa la existencia solo en una cantidad de traza.

Tabla 1

	Velocidad de flujo (kmol/hr)						
	F1	S11	S12	S13	S14	S15	S16
HFP	0,51	-	-	-	-	-	-
HFC-236ea	-	0,51	0,08	-	0,08	0,08	-
HFC-245eb	-	0,49	0,05	-	0,05	0,05	-
HFC-1234yf	-	-	0,50	0,50	-	-	-
HFC-1225ye	0,49	-	0,49	-	0,49	-	0,49
Impurezas	traza	traza	0,02	0,01	0,01	0,01	traza

A partir de la tabla 1 se confirma que HFC-1234yf puede ser obtenido como la tercera corriente (S13) que corresponde a la fracción 1A, con un alto rendimiento.

[Ejemplo 2] (De acuerdo con la invención)

5 El procedimiento de la presente invención fue realizado de acuerdo con la Modalidad 2 descrita con detalle haciendo referencia a la figura 2.

Como materia prima, el HFP se utilizó en estado gaseoso. Esta materia prima y una cuarta corriente (S24) reciclada desde la columna de destilación T21 se combinaron y luego se alimentaron, como una alimentación (F2) al reactor R21, en donde la alimentación se sometió a la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción. Como catalizador de reducción, se utilizó un catalizador de Pd soportado en carbón activo (proporción de Pd soportado: 3% en peso). Las condiciones de reacción fueron como sigue: la temperatura de reacción fue de 200° C y la presión de reacción fue la presión normal. La relación en volumen en el suministro de H₂/(HFP y HFC-236ea) se ajustó a un valor de 4. $W/F_0 = 8$ (g·Nm⁻¹·seg) en donde F₀ (Nm³·seg⁻¹) representa la cantidad de la alimentación (F2) suministrada al reactor R21 y W (g) representa la cantidad de catalizador que rellena el reactor R21.

15 La mezcla de reacción obtenida en el reactor R21 se tomó como una primera corriente (S21) y se suministró a la columna de destilación T21, en donde se separó en una segunda corriente (S22) como una parte de alto punto de ebullición y en una cuarta corriente (S24) como una parte de bajo punto de ebullición.

La segunda corriente resultante (S22) se suministró al reactor R22, en donde se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Como catalizador, se utilizó un catalizador de oxifluoruro de cromo (contenido en flúor: 31,4% en peso aproximadamente). Las condiciones de reacción fueron como sigue: la temperatura de reacción fue de 400° C y la presión de reacción fue la presión normal. $W'/F_0' = 20$ (g·Nm⁻¹·seg) en donde F_{0'} (Nm³·seg⁻¹) representa la cantidad de la segunda corriente (S22) suministrada al reactor R22 y W' (g) representa la cantidad del catalizador que rellena el reactor R22.

25 Por otro lado, la cuarta corriente (S24) fue reciclada en su totalidad al reactor R21, como se ha descrito anteriormente.

Doce horas después del comienzo de la operación, las composiciones de la alimentación (F1) y de las corrientes primera a cuarta (S21 a S24) fueron analizadas por cromatografía de gases para determinar la velocidad de flujo de cada componente excluyendo el hidrógeno (H₂) y el fluoruro de hidrógeno (HF). Los resultados se muestran en la tabla 2. En la tabla, el símbolo “-” significa ausencia de detección y “traza” significa la existencia solo en una cantidad de traza.

Tabla 2

	Velocidad de flujo (kmol/hr)				
	F2	S21	S22	S23	S24
HFP	0.2	-	-	-	-
HFC-1225ye	traza	traza	-	-	traza
HFC-236ea	0.9	0.9	-	-	0.9
HFC-245eb	-	0.2	0.2	0.016	-
HFC-1234yf	-	-	-	0.18	-
Impurezas	traza	traza	traza	0.004	... traza

35 A partir de la tabla 2 se confirma que se puede obtener HFC-1234yf en la tercera corriente (S23), que corresponde a la mezcla de reacción después de la deshidrofluoración, en un rendimiento de 90%. Puesto que HFC-245eb en la tercera corriente es un producto intermedio, puede esperarse un alto rendimiento de 97% o más cuando el HFC-245eb se separa y se recicla a la reacción de deshidrofluoración para obtener HFC-1234yf.

Aplicación industrial

40 El 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) puede ser utilizado como sustancia refrigerante y cabe esperar que un procedimiento para la producción de HFC-1234yf empleando hexafluorpropeno (HFP) como materia prima pueda ser utilizado como un procedimiento para producir un refrigerante sustituto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de 1,1,1,2-tetrafluorpropeno, que comprende las etapas de:

p) hidrogenar una materia prima de hexafluorpropeno a una temperatura de 30 a 50° C en presencia de un catalizador de reducción para obtener una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluorpropano (HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluorpropano (HFC-245eb);

q) someter la mezcla de reacción obtenida en la etapa p) a destilación para separarla en una fracción 1B que comprende 1,1,1,2,3-pentafluorpropano (HFC-245eb) y una fracción 2B que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluorpropano (HFC-236ea); y

r) someter la fracción 1B a una reacción de deshidrofluoración para obtener una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf),

con lo que se obtiene 1,1,1,2-tetrafluorpropeno (HFC-1234yf) en la mezcla de reacción de la etapa r).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además suministrar la fracción 2B obtenida en la etapa q) a la reacción de hidrogenación de la etapa p).

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador de reducción es un catalizador de Pd, Pt, Rh, Ru o Re soportado sobre carbón activo, un óxido metálico o un fluoruro metálico.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la temperatura de reacción de la etapa (p) es de 30 a 400° C y más preferentemente de 30 a 300° C.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 200 a 600° C y preferentemente de 250 a 450° C.

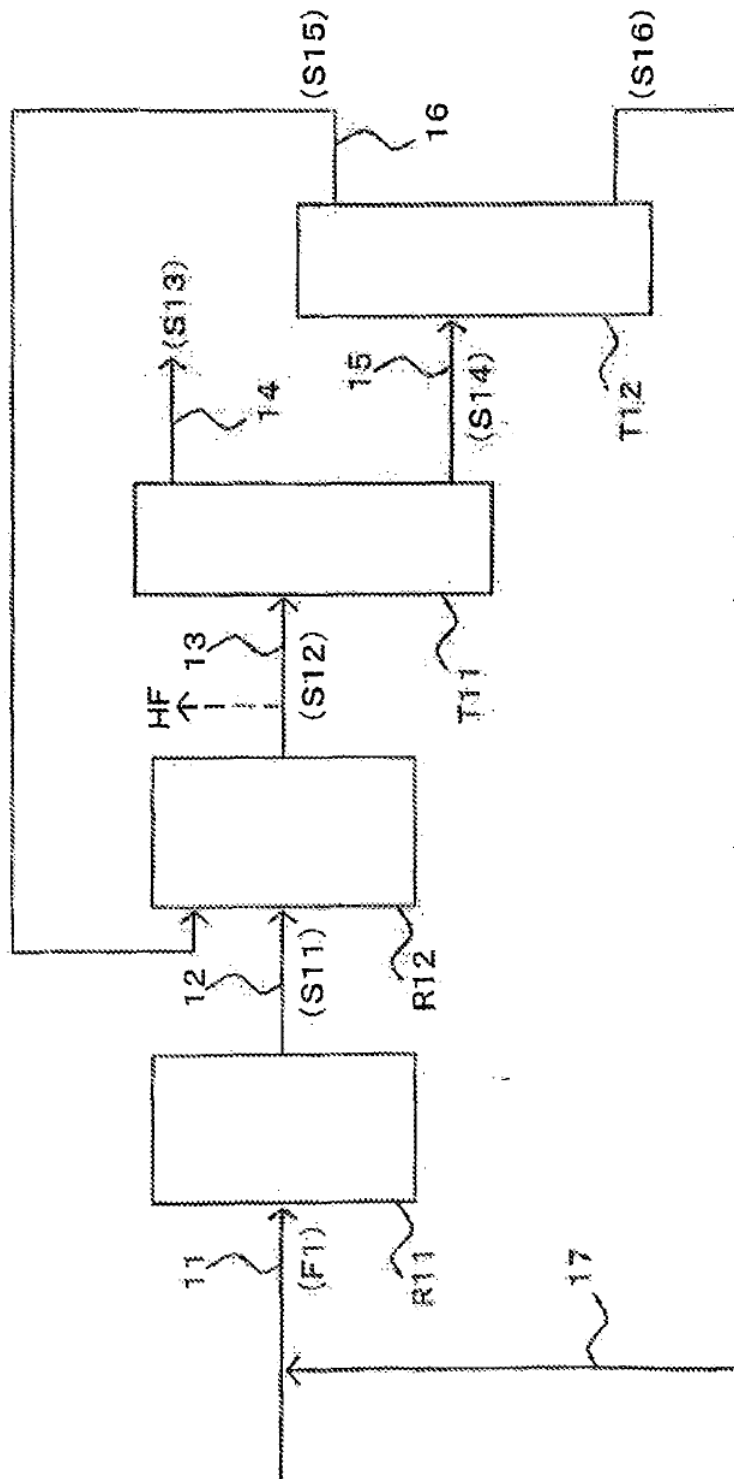


Fig. 1

(Al margen de la
invención)

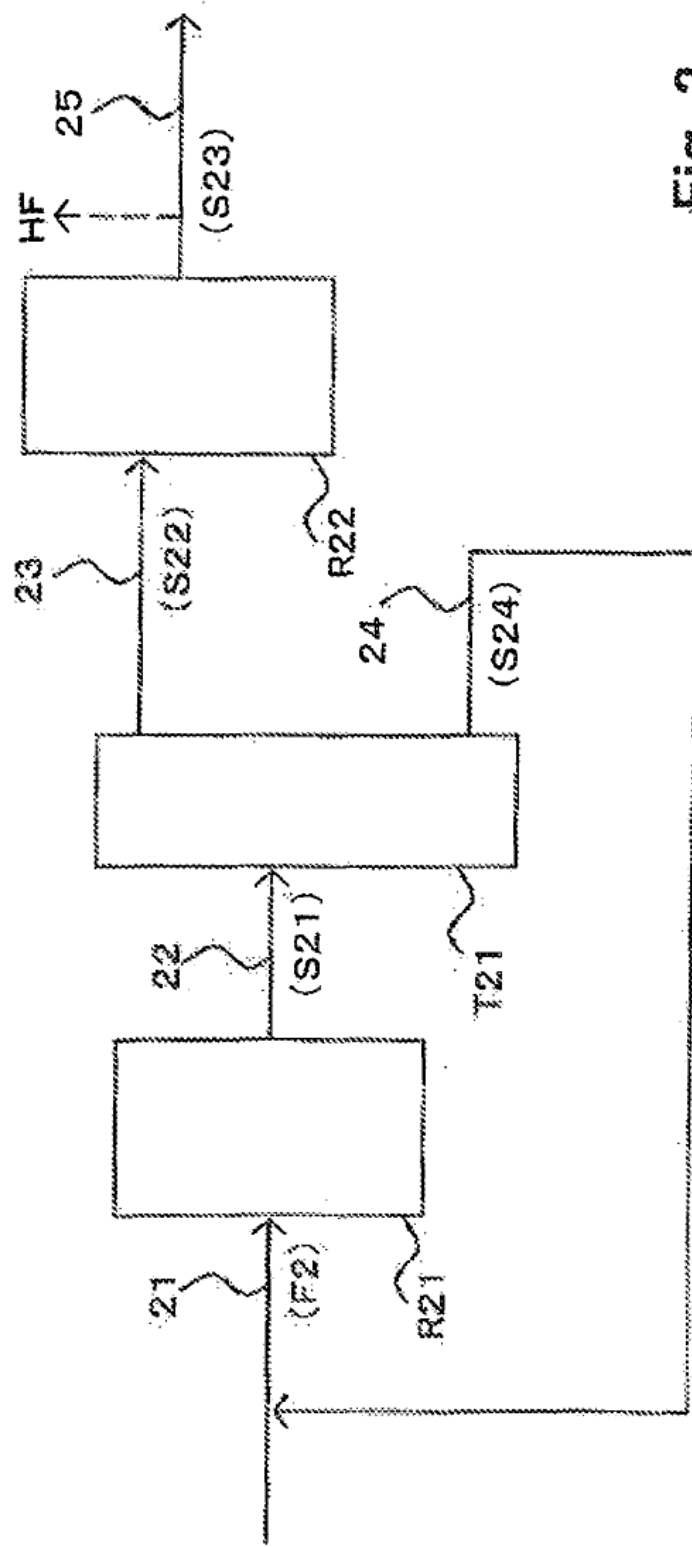


Fig. 2