

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 507 575**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2009 E 09788042 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2326612**

54 Título: **Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

22.08.2008 US 91030 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2014

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:

**TAKAHASHI, KAZUHIRO;
CHAKI, TAKEHIRO y
SHIOTANI, YUKO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 507 575 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Técnica anterior

10 El HFC-125 (C₂HF₅), el HFC-32 (CH₂F₂) y otros refrigerantes alternativos similares se utilizan ampliamente como alternativas vitales a los CFC, HCFC, etc., que destruyen la capa de ozono. Sin embargo, estos refrigerantes alternativos presentan fuertes efectos invernadero y su difusión puede potenciar los efectos del calentamiento global. Como contrapartida, el HFC-125 (C₂HF₅), el HFC-32 (CH₂F₂), etc., se recuperan tras su uso, pero es imposible
15 recuperarlos por completo. Además, no se puede pasar por alto el hecho de que se pueden difundir debido a fugas, etc. También se baraja como alternativa el uso de CO₂ o de materiales a base de hidrocarburos. Sin embargo, debido a que los refrigerantes de CO₂ son ineficientes, los equipos que los utilizan son inevitablemente grandes, lo que causa problemas en la reducción global de las emisiones de gases de efecto invernadero si se tiene en cuenta también el consumo de energía. Los materiales a base de hidrocarburos son altamente combustibles y, por
20 consiguiente, plantean problemas de seguridad.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf, CF₃CF=CH₂), que es un HFC olefínico con un bajo potencial de calentamiento global, está atrayendo interés como sustancia que puede resolver estos problemas.

25 El HFO-1234yf se puede producir utilizando 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) como material de partida y sometiendo dicho material a deshidrofluoración en presencia de un catalizador. Este es el método mayoritario para obtener HFO-1234yf con un rendimiento elevado. El documento WO 2008/002500, por ejemplo, da a conocer un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), en el que el HFC-245eb se somete a deshidrofluoración en presencia de un catalizador de alúmina.

30 Sin embargo, cuando el HFC-245eb se somete a la reacción de deshidrofluoración, se producen 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y sustancias similares como subproductos, además del producto deseado, el 2,3,3,3- tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y también puede quedar HFC-245eb sin reaccionar. Por consiguiente, a fin de producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) de una forma
35 rentable, resulta deseable una utilización eficaz de estos componentes.

El documento WO 2007/019335 da a conocer un procedimiento para preparar CF₃-CH=CHF y CF₃-CF=CH₂ utilizando un halopropeno específico como material de partida. Este procedimiento comprende una serie de etapas y, en la tercera etapa, los dos compuestos anteriores se producen mediante una reacción de deshidrofluoración de
40 CF₃-CH₂-CHF₂ y CF₃-CHF-CH₂F como materiales de partida. Además, el documento WO 2007/019335 da a conocer el hecho de que los restos de estos dos compuestos que no han reaccionado se pueden reciclar y devolver al sistema de reacción. Sin embargo, el documento WO 2007/019335 no describe ni sugiere ningún procedimiento para separar y retornar al sistema de reacción los subproductos resultantes de una reacción secundaria no deseada.

45 El documento US 2008/0058562 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de CF₃-CF=CH₂ por isomerización de CF₃-CH=CHF, y da a conocer la utilización preferida de un catalizador que contiene cromo, más preferentemente un catalizador de fluoruro de óxido de cromo. El documento US 2008/0058562 no describe ningún procedimiento que incluya pentafluoropropanos como materiales de partida y no menciona la reintroducción en el sistema de reacción de los subproductos no deseados separados.

50 El documento WO 2008/030440 da a conocer un procedimiento para producir CF₃-CF=CH₂ utilizando CF₃-CF=CHF como material de partida, que incluye una etapa de deshidrohalogenación del CF₃-CHF=CH₂F utilizando óxido de cromo (fluorado) como catalizador. Dicho documento WO 2008/030440 tampoco hace ninguna mención a sistemas de reacción en los que los subproductos no deseados, resultantes de la deshidrohalogenación del CF₃-CHF-CH₂F,
55 se reciclen hacia el sistema de reacción.

Características de la invenciónProblema técnico

60 La presente invención se ha desarrollado teniendo en cuenta los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente. Un objetivo principal de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) sometiendo 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) a deshidrofluoración, en el que el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) se puede producir de manera eficiente
65 mediante la utilización eficaz de los subproductos.

Solución al problema

En el contexto de la presente invención se ha realizado una amplia investigación para alcanzar este objetivo. De resultados de la misma, se ha descubierto que, durante la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado funciona eficazmente como catalizador de deshidrofluoración y muestra también una elevada actividad catalítica en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) mediante la reacción de isomerización de un subproducto, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y también en la producción de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) mediante la reacción de deshidrofluoración de un subproducto, el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).

Además, se ha descubierto un nuevo procedimiento para producir eficazmente HFO-1234yf, en el que, durante la deshidrofluoración del HFC-245eb, que se lleva a cabo utilizando un reactor que contiene un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado, la deshidrofluoración del HFC-245eb y la reacción de isomerización del HFO-1234ze se desarrollan simultáneamente suministrando al reactor HFO-1234ze, etc., que se obtienen como subproductos, junto con el HFC-245eb (material de partida). La presente invención se ha alcanzado a partir de estos descubrimientos.

Específicamente, la presente invención da a conocer los procedimientos de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que se detallan a continuación.

Punto 1. Procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende la etapa de deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano,

en el que se suministran 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropano junto con 1,1,1,2,3-pentafluoropropano a un reactor que contiene un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado como catalizador, a fin de llevar a cabo simultáneamente una reacción de deshidrofluoración y una reacción de isomerización.

Punto 2. Procedimiento según el punto 1, en el que el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el 1,1,3,3,3-pentafluoropropano que se suministran al reactor son subproductos de la reacción de deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

Punto 3. Procedimiento según el punto 1, que comprende las siguientes etapas:

suministrar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano a un reactor que contiene un catalizador a fin de llevar a cabo una reacción de deshidrofluoración;

someter el producto de reacción a destilación a fin de separar el producto de reacción en un primer flujo, que contiene 2,3,3,3-tetrafluoroetileno como componente principal, y un segundo flujo, que contiene 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropano como componentes principales; y

suministrar al reactor el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el 1,1,3,3,3-pentafluoropropano obtenidos a partir del segundo flujo junto con 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

Punto 4. Procedimiento según el punto 1, en el que el catalizador presente en el reactor es un óxido de cromo altamente fluorado con un contenido de flúor no menor del 30% en peso.

A continuación se describe con detalle el procedimiento según la presente invención.

(1) Compuesto de partida

En la presente invención, se utiliza 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) como material de partida. El 1,1,1,2,3-pentafluoropropano se puede sintetizar por varios métodos, por ejemplo, por el procedimiento que se da a conocer en la patente japonesa n.º 3.158.440, en el que se utiliza 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno como material de partida. A continuación se describe brevemente dicho procedimiento.

El 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno que se utiliza en este método es un compuesto fácil de obtener como materia prima para una resina, etc. Mediante la hidrogenación del 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno en presencia de un catalizador de Pd/carbono activado dispuesto en un tubo de reacción de Hastelloy C, se puede obtener 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) con un rendimiento elevado, no inferior al 98%.

Dado que la temperatura de la capa de catalizador aumenta por efecto del calor de reacción, habitualmente la reacción se lleva a cabo suministrando un exceso de H₂, es decir, una cantidad no menor de un mol de H₂ por mol de 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno, a la vez que se refrigera el reactor. Generalmente, la temperatura de reacción está comprendida aproximadamente entre 100°C y 400°C, y preferentemente entre aproximadamente 200°C y 300°C.

No existe ninguna limitación particular en cuanto al tiempo de reacción, y el mismo se puede seleccionar de tal modo que el tiempo de contacto, representado por W/F_0 , es decir, el cociente entre el peso del catalizador W (g) y el caudal total F_0 (caudal: cm^3/s a 0°C y $0,1$ MPa) del material de partida gaseoso y el hidrógeno que se suministran al sistema de reacción, esté comprendido generalmente entre 1 y $20 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, y preferentemente entre

A continuación se separa el hidrógeno y el HFC-236ea obtenido se somete a deshidrofluoración, obteniéndose 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye). En esta reacción se puede utilizar como catalizador óxido de cromo fluorado, óxido de aluminio fluorado, metales fluorados, etc. Entre los anteriores, resulta particularmente preferido el óxido de cromo fluorado como catalizador.

Habitualmente, la temperatura de reacción está comprendida aproximadamente entre 200°C y 500°C , y preferentemente entre aproximadamente 350°C y 450°C .

El tiempo de contacto, representado por W/F_0 , es decir, el cociente entre el peso del catalizador W (g) y el caudal F_0 (caudal: cm^3/s a 0°C y $0,1$ MPa) del material de partida gaseoso que se suministra al sistema de reacción, se puede seleccionar generalmente dentro del intervalo comprendido entre 5 y $100 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, preferentemente entre 10 y $80 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, y más preferentemente entre 20 y $70 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$.

A continuación se obtiene el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) mediante una reacción de adición de hidrógeno a HFO-1225ye en presencia de un catalizador de Pd/carbono activado.

Generalmente, la temperatura de reacción está comprendida aproximadamente entre 100°C y 400°C , y preferentemente entre aproximadamente 200°C y 300°C .

El tiempo de contacto, representado por W/F_0 , es decir, el cociente entre el peso del catalizador W (g) y el caudal total F_0 (caudal: cm^3/s a 0°C y $0,1$ MPa) del material de partida gaseoso y el hidrógeno que se suministran al sistema de reacción, se puede seleccionar dentro del intervalo comprendido generalmente entre aproximadamente $0,5$ y $20 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$, y preferentemente entre aproximadamente $1,5$ y $10 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$.

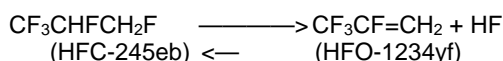
Alternativamente, el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) se puede producir mediante un procedimiento en el que se somete $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, o un alcano clorado similar, a una reacción de intercambio cloro/flúor utilizando HF.

(2) Deshidrofluoración de HFC-245eb

El procedimiento según la presente invención utiliza 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) como material de partida y produce 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) por deshidrofluoración.

La reacción de deshidrofluoración del HFC-245eb es la que se indica a continuación.

Fórmula química 1



En la presente invención, la utilización de un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado como catalizador es esencial en la reacción de deshidrofluoración del HFC-245eb indicada anteriormente. Las investigaciones llevadas a cabo en el contexto de la presente invención han puesto de manifiesto que un catalizador de óxido de cromo o un catalizador de óxido de cromo fluorado presenta una elevada actividad catalítica no solo en la reacción de deshidrofluoración anterior, sino también en la reacción de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a través de una reacción de isomerización de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), un subproducto producido durante la reacción de deshidrofluoración del HFC-245eb, que se describe a continuación, y en la producción de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze) por la reacción de deshidrofluoración del 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), que también es un subproducto producido durante la reacción de deshidrofluoración del HFC-245eb. Por consiguiente, en la presente invención, mediante la utilización de un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado como catalizador para la deshidrofluoración, los subproductos 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se pueden utilizar eficazmente en un proceso de producción sencillo, que se describe a continuación.

El óxido de cromo y el óxido de cromo fluorado que se utilizan en la presente invención se describen específicamente a continuación.

No existe ninguna limitación al óxido de cromo utilizado en la presente invención; sin embargo, cuando el óxido de cromo se expresa como $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, n es preferentemente no mayor de 3, y más preferentemente está comprendido entre 1 y 1,5. También resulta preferido utilizar un óxido de cromo representado por la fórmula de

composición CrO_m , en la que m está comprendido preferentemente dentro del intervalo $1,5 < m < 3$, más preferentemente $2 < m < 2,75$, y de forma particularmente preferida $2 < m < 2,3$.

5 El catalizador de óxido de cromo fluorado se puede preparar por fluoración de un catalizador de óxido de cromo. La fluoración se puede llevar a cabo utilizando HF, fluorocarburos, etc.

El catalizador de óxido de cromo fluorado se puede preparar, por ejemplo, mediante un proceso como el descrito en la patente japonesa n.º 3412165. A continuación se describen un ejemplo del procedimiento para preparar óxido de cromo y un ejemplo del procedimiento para preparar un catalizador de óxido de cromo fluorado.

10 En primer lugar se mezcla una solución acuosa de sal de cromo (nitrato de cromo, cloruro de cromo, alumbre de cromo, sulfato de cromo, etc.) con amoníaco acuoso para formar un precipitado de hidróxido de cromo. Por ejemplo, el precipitado de hidróxido de cromo se puede obtener mediante la adición gota a gota de amoníaco acuoso al 10% a una solución de nitrato de cromo al 5,7% en una cantidad comprendida entre 1 y 1,2 de peso equivalente de amoníaco por peso equivalente de nitrato de cromo. Las propiedades del hidróxido de cromo se pueden controlar mediante la variación de la velocidad de reacción durante la precipitación. Resulta preferida una velocidad de reacción mayor. La velocidad de reacción varía en función de la temperatura de la solución de reacción, el procedimiento de mezclado del amoníaco acuoso (velocidad de mezclado), las condiciones de agitación y similares.

20 El precipitado se filtra, se lava y se seca. El secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante secado al aire a una temperatura comprendida aproximadamente entre 70°C y 200°C, preferentemente de aproximadamente 120°C, durante un período comprendido aproximadamente entre 1 hora y 100 horas, preferentemente de aproximadamente 12 horas. En la presente memoria, el producto en este estadio se denomina "estado de hidróxido de cromo". A continuación, el catalizador obtenido de este modo se desintegra hasta obtener un polvo. La velocidad de precipitación se ajusta preferentemente de tal modo que la densidad del polvo desintegrado (por ejemplo, con un tamaño de partícula no mayor de 1.000 μm , y con el 95% del polvo con un tamaño comprendido entre 46 μm y 1.000 μm) está comprendida aproximadamente entre 0,6 y 1,1 g/ml, preferentemente entre aproximadamente 0,6 y 1,0 g/ml. Si la densidad del polvo es menor de 0,6 g/ml, la resistencia de los gránulos es indeseablemente baja. Por otra parte, si la densidad del polvo es mayor de 1,1 g/ml, la actividad del catalizador es baja y los gránulos tienden a agrietarse. La superficie específica (medida por el método BET) del polvo puede ser preferentemente de aproximadamente 100 m^2/g o mayor, y más preferentemente de aproximadamente 120 m^2/g o mayor, tras la desgasificación a 200°C durante 80 minutos. El límite superior de la superficie específica es, por ejemplo, de aproximadamente 220 m^2/g .

35 Si es necesario, se mezcla no más de aproximadamente el 3% en peso de grafito en el hidróxido de cromo en polvo obtenido de este modo. Con la mezcla resultante se forman gránulos mediante una compresora. El tamaño de los gránulos puede ser de aproximadamente 3,0 mm de diámetro y aproximadamente 3,0 mm de altura. Preferentemente, los gránulos pueden tener una resistencia a la compresión (resistencia de gránulo) de aproximadamente $210 \pm 40 \text{ kg/cm}^2$. Si la resistencia a la compresión es demasiado elevada, la eficacia de contacto con el gas disminuye, disminuyendo asimismo la actividad catalítica, y los gránulos resultantes se rompen con facilidad. Por otro lado, si la resistencia a la compresión es demasiado pequeña, los gránulos resultantes son susceptibles de formar polvo, lo que dificulta su manipulación.

45 Los gránulos resultantes se calcinan en una atmósfera inerte, por ejemplo, en una corriente de nitrógeno gaseoso, obteniéndose óxido de cromo amorfo. Preferentemente, la temperatura de calcinación es no menor de 360°C. Sin embargo, dado que el óxido de cromo cristaliza a temperaturas muy elevadas, resulta deseable que la temperatura de calcinación se ajuste a la temperatura más alta posible dentro del intervalo en el que se puede evitar la cristalización del óxido de cromo. Por ejemplo, los gránulos se pueden calcinar a una temperatura comprendida aproximadamente entre 380°C y 460°C, preferentemente de aproximadamente 400°C, durante un período comprendido aproximadamente entre 1 hora y 5 horas, preferentemente de aproximadamente 2 horas.

50 El óxido de cromo calcinado puede tener una superficie específica no menor de aproximadamente 170 m^2/g , preferentemente no menor de aproximadamente 180 m^2/g , y más preferentemente no menor de aproximadamente 200 m^2/g . Generalmente, el límite superior de la superficie específica es de aproximadamente 240 m^2/g , preferentemente de aproximadamente 220 m^2/g . Si la superficie específica es menor de 170 m^2/g , la actividad catalítica se vuelve indeseablemente baja.

60 A continuación se puede preparar óxido de cromo fluorado sometiendo el óxido de cromo a fluoración (tratamiento con HF) utilizando fluoruro de hidrógeno. La temperatura de fluoración se puede seleccionar adecuadamente dentro de un intervalo en el que el agua generada no se condensa (por ejemplo, aproximadamente 150°C a 0,1 MPa), y el límite superior puede ser una temperatura a la que el catalizador no cristalice debido al calor de reacción. No existe ninguna limitación en cuanto a la presión durante la fluoración, pero preferentemente se lleva a cabo a la presión a la que se realiza la reacción catalítica. La temperatura de fluoración está comprendida aproximadamente, por ejemplo, entre 100°C y 460°C.

65

En la presente invención, resulta preferente utilizar un catalizador de óxido de cromo altamente fluorado con un contenido de flúor elevado. Dicho catalizador de óxido de cromo altamente fluorado se puede obtener por fluoración de un óxido de cromo a una temperatura más elevada y durante un período más prolongado de lo que resulta habitual para obtener un catalizador de óxido de cromo fluorado convencional.

5 El contenido de flúor del catalizador de óxido de cromo altamente fluorado es preferentemente no menor del 30% en peso, y más preferentemente está comprendido entre el 30% y el 45% en peso. El contenido de flúor se puede medir a partir del cambio de peso del catalizador o de un análisis cuantitativo estándar de óxido de cromo. Generalmente, la superficie específica (medida por el método BET) del catalizador de óxido de cromo altamente fluorado está
10 comprendida aproximadamente entre 25 y 130 m²/g, y preferentemente entre aproximadamente 40 y 100 m²/g, aunque no se limita a dicho intervalo.

La deshidrofluoración del HFC-245eb se puede llevar a cabo mediante una reacción catalítica en fase gaseosa. Un ejemplo específico del proceso de deshidrofluoración comprende las etapas de disponer un catalizador en un reactor de flujo de lecho fijo; calentar el reactor a la temperatura de reacción en un horno eléctrico, etc.; introducir HFC-245eb gaseoso (material de partida) en el reactor; y hacer pasar el HFC-245eb por el reactor. Se puede utilizar un lecho fijo, un lecho fluidizado, etc., como medio de contacto en el reactor de fase gaseosa.

A fin de evitar el deterioro del catalizador, se puede añadir aproximadamente entre un 0,1% y un 10% en moles de oxígeno al material de partida gaseoso.

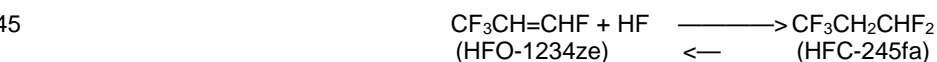
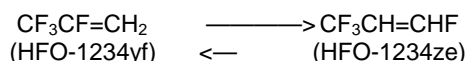
Habitualmente, la temperatura de reacción está comprendida aproximadamente entre 200°C y 500°C, y preferentemente entre aproximadamente 350°C y 450°C.

25 El tiempo de reacción no está particularmente limitado. El grado de conversión se puede elevar aumentando el tiempo de contacto. Sin embargo, esto hace aumentar la cantidad de catalizador y el tamaño de los equipos, por lo que resulta ineficiente. Por consiguiente, es necesario seleccionar el tiempo de contacto apropiado.

30 El tiempo de contacto, representado por W/Fo, es decir, el cociente entre el peso del catalizador utilizado W (g) y el caudal Fo (caudal: cm³/s a 0°C y 0,1 MPa) del material de partida gaseoso que se suministra al sistema de reacción, está comprendido generalmente entre aproximadamente 10 y 80 g·s/cm³, y preferentemente entre aproximadamente 20 y 60 g·s/cm³.

35 El gas de salida del reactor contiene no sólo el compuesto objetivo, HFO-1234yf, sino también 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) como subproductos. El gas de salida puede contener además HFC-245eb sin reaccionar. Los mecanismos de producción de estos subproductos incluyen no sólo la producción directa a partir de HFC-245eb, sino también la reacción de isomerización de HFO-1234yf y una reacción de adición de HF, tal como se indica a continuación.

40 Fórmula química 2



50 El HFO-1234ze tiene isómeros cis-trans, el (Z)-HFO-1234ze y el (E)-HFO-1234ze. En la presente invención, ambos pueden utilizarse del mismo modo.

(3) Etapa de reciclado

55 En la presente invención, el gas de salida del reactor, obtenido mediante la reacción de deshidrofluoración descrita anteriormente, se puede enfriar y licuar. A continuación, el gas licuado se puede someter a destilación y separarse en un primer flujo, que contiene 2,3,3,3-tetrafluoroetileno (HFO-1234yf) como componente principal, y un segundo flujo, que contiene 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) como componentes principales.

60 El primer flujo contiene no sólo el compuesto deseado, HFO-1234yf, sino también el HF producido en la reacción de deshidrofluoración. Por consiguiente, el compuesto objetivo HFO-1234yf se puede obtener eliminando el HF del primer flujo. El HF se puede eliminar mediante lavado con agua, etc.

65 Tras la eliminación del HF del segundo flujo, que contiene 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) como componentes principales, y tras secarlo, si es necesario, utilizando un tamiz molecular u otro agente de secado parecido, el segundo flujo se puede volver a suministrar al reactor que se utiliza para llevar a cabo la deshidrofluoración junto con el HFC-245eb, que es un material de partida.

Se dispone un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado en este reactor como catalizador, y tiene lugar la deshidrofluoración del HFC-245eb como material de partida, obteniéndose 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). El 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) suministrado desde el segundo flujo se somete a una reacción de isomerización en las mismas condiciones que las de la reacción de deshidrofluoración descrita anteriormente, utilizando un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado como catalizador de isomerización, obteniéndose 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Además, también tiene lugar la deshidrofluoración del 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) suministrado a partir del segundo flujo, obteniéndose 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

En consecuencia, los subproductos de la deshidrofluoración se pueden convertir en el compuesto deseado 2,3,3,3-tetrafluoroetileno (HFO-1234yf) separando el gas de salida del reactor utilizado para la reacción de deshidrofluoración en un primer flujo, que contiene 2,3,3,3-tetrafluoroetileno como componente principal, y un segundo flujo, que contiene 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano como componentes principales; y a continuación volviendo a suministrar al reactor 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), obtenidos en el segundo flujo.

Esto permite la utilización eficaz de los subproductos a fin de producir 2,3,3,3-tetrafluoroetileno (HFO-1234yf) de forma eficiente.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se puede producir de manera eficiente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) en un procedimiento sencillo, en el que se utiliza 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) como material de partida.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 ilustra esquemáticamente el procedimiento de producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno del ejemplo 1.

Descripción de las formas de realización

A continuación se describe con detalle la presente invención haciendo referencia a los ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Preparación de un catalizador de óxido de cromo altamente fluorado

Se añadió una solución acuosa de amoníaco al 10% (114 g) a una solución de nitrato de cromo al 5,7% (765 g), obteniéndose un precipitado. Dicho precipitado se filtró, se lavó y se secó al aire a 120°C durante 12 horas, obteniéndose hidróxido de cromo. Con este hidróxido de cromo se formaron gránulos con un tamaño de 3,0 mm de diámetro y aproximadamente 3,0 mm de altura. A continuación, los gránulos se calcinaron en un flujo de nitrógeno a 400°C durante 2 horas. A partir de los resultados del análisis cuantitativo de Cr y el análisis elemental, se confirmó que el óxido de cromo resultante tenía una fórmula de composición $\text{CrO}_{2.0}$. El óxido de cromo granulado se colocó en un tubo de reacción de Hastelloy C; se diluyó fluoruro de hidrógeno al 20% en volumen utilizando nitrógeno y se suministró al tubo de reacción; el tubo se calentó aumentando la temperatura progresivamente de 200°C a 360°C; y a continuación se llevó a cabo la fluoración utilizando HF al 100% durante 220 horas. El óxido de cromo fluorado resultante tenía una superficie específica (medida por el método BET) de 70 m²/g, y el contenido de flúor fue del 31,4% en peso.

(2) Síntesis de HFC-1234yf

Según la etapa que se muestra esquemáticamente en la figura 1, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) se sintetizó en el proceso que se describe a continuación.

En primer lugar, se introdujeron 2 kg de catalizador de óxido de cromo altamente fluorado, preparado en el procedimiento descrito anteriormente, en un tubo de reacción de Hastelloy C, y la temperatura del lecho catalítico se mantuvo a 400°C.

Se suministró 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) vaporizado a dicho tubo de reacción a razón de 3 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa) (flujo F11). El material de partida presentaba un 3% en moles de oxígeno. El tiempo de contacto W/F_0 en este momento era de 40 g·s/cm³. Cabe señalar que F_0 representa el caudal de HFC-245eb a 0°C y 0,1 MPa.

El gas de salida (flujo S11) del tubo de reacción se enfrió y se introdujo en una columna de rectificación con un tamaño de 2 m de altura y 7 cm de diámetro, y se obtuvo una mezcla del compuesto objetivo HFO-1234yf y HF en la

parte superior de la columna (flujo S12). En la parte inferior de la columna se extrajeron HFC-245eb sin reaccionar y HFO-1234ze y HFC-245fa como subproductos (flujo S13).

5 La mezcla (flujo S13) extraída en la parte inferior de la columna se introdujo en un aparato de recogida de HF y se lavó con agua para eliminar dicho HF, se secó utilizando un tamiz molecular, se volvió a introducir en el tubo de reacción (flujo S14) y se puso en contacto con un catalizador de óxido de cromo altamente fluorado, junto con el HFC-245eb como material de partida, en las condiciones descritas anteriormente.

10 La tabla 1 indica el caudal (kg/h) de cada componente de cada flujo. Dado que el HFC-245eb (es decir, el material de partida) no se detectó en el gas de salida del tubo de reacción, se puede concluir que la tasa de conversión del HFC-245eb fue sustancialmente del 100%.

Tabla 1

Flujo	F11	S11	S12	S13	S14
	Caudal (kg/h)				
HFC-245eb	1,08				
HF		0,16	0,03	0,13	
HFO-1234yf		0,92	0,92		
HFO-1234ze		0,11		0,11	0,11
HFC-245fa		0,03		0,03	0,03

15 Como se desprende de la tabla 1, el caudal de HFO-1234ze y HFC-245fa (S14), que se volvieron a introducir en el tubo de reacción, fue el mismo que el de HFO-1234ze y HFC-245fa en el gas de salida (S11) del tubo de reacción. Dicho de otro modo, a pesar de la reacción continua, el caudal de HFO-1234ze y HFC-245fa se mantuvo a un nivel constante, sin incrementos. A partir de estos resultados se confirmó que el subproducto de la deshidrofluoración se convertía en HFO-1234yf gracias a que se volvía a introducir en el tubo de reacción. Si no se reciclan, el HFO-1234ze y el HFC-245fa provocan grandes pérdidas. Gracias al hecho de volver a introducir el HFO-1234ze y el HFC-245fa (es decir, los subproductos) en el tubo de reacción en el que se lleva a cabo la deshidrofluoración del HFC-245eb, a fin de utilizar dichos productos en la reacción de deshidrofluoración y la reacción de isomerización, se pueden reducir el coste del equipo y las pérdidas de HFO-1234ze y HFC-245fa.

Ejemplo 2

30 La deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) y el reciclado de los subproductos se llevaron a cabo del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque el HFC-245eb se suministró a razón de 4 l/min (caudal a 0°C y 0,1 MPa, W/Fo = 30 g·s/cm³). En este caso, la tasa de conversión del HFC-245eb fue sustancialmente del 100%. La tabla 2 indica el caudal (kg/h) de cada componente de cada flujo.

Tabla 2

Flujo	F11	S11	S12	S13	S14
	Caudal (kg/h)				
HFC-245eb	1,44				
HF		0,21	0,03	0,12	
HFO-1234yf		1,04	0,87		
HFO-1234ze		0,15		0,10	0,10
HFC-245fa		0,04		0,03	0,03

Ejemplo 3

40 La deshidrofluoración del HFC-245eb y el reciclado de los subproductos se llevaron a cabo del mismo modo que en el ejemplo 1, excepto porque la temperatura de reacción se fijó en 450°C. En este caso, la tasa de conversión del HFC-245eb fue sustancialmente del 100%. La tabla 3 indica el caudal (kg/h) de cada componente de cada flujo.

Tabla 3

Flujo	F11	S11	S12	S13	S14
	Caudal (kg/h)				
HFC-245eb	1,08				
HF		0,16	0,03	0,13	
HFO-1234yf		0,92	0,92		
HFO-1234ze		0,14		0,14	0,14
HFC-245fa		0,05		0,05	0,05

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, en el que se suministran 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropano junto con 1,1,1,2,3-pentafluoropropano a un reactor que contiene un óxido de cromo o un óxido de cromo fluorado como catalizador a fin de llevar a cabo simultáneamente una deshidrofluoración y una isomerización.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el 1,1,3,3,3-pentafluoropropano suministrados al reactor son subproductos de la reacción de deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:
- (i) deshidrofluorar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en un reactor que contiene el catalizador;
 - 20 (ii) destilar el producto de reacción para separar el producto de reacción en
 - un primer flujo que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno como componente principal, y
 - un segundo flujo que contiene 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropano como componentes principales; y
 - (iii) suministrar al reactor el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el 1,1,3,3,3-pentafluoropropano obtenidos a partir del segundo flujo junto con 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador es un óxido de cromo altamente fluorado que presenta un contenido de flúor no menor de 30% en peso.

[Fig. 1]

