

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 142**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 10173804 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2289864**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos fluorados**

30 Prioridad:

23.07.2009 FR 0955139

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

18.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AVRIL, KARINE y
COLLIER, BERTRAND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 525 142 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 de preparación de compuestos fluorados

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos fluorados, a saber, el compuesto fluorado 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.

- 5 Los hidrofluorocarburos (HFC), y en particular las hidrofluoroolefinas, tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf), son compuestos conocidos por sus propiedades como refrigerantes y fluidos termoportadores, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes infladores, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos de soporte, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y de los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFO
10 no contienen cloro y, por lo tanto, no plantean ningún problema para la capa de ozono.

Se conocen varios procedimientos de fabricación del 1234yf.

WO2008/002499 describe un procedimiento de producción de una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y de 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) por pirolisis de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).

- 15 WO2008/002500 describe un procedimiento de producción de una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y de 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) por conversión catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) sobre un catalizador de deshidrofluoración.

Estas dos solicitudes antes citadas se relacionan, pues, con la producción de una mezcla que contiene una parte substancial de producto HFO-1234ze.

- 20 WO2007/056194 describe la preparación de HFO-1234yf por deshidrofluoración de HFC-245eb, ya sea con potasa, típicamente una solución acuosa de a lo sumo el 50% en peso de KOH, ya sea en fase gaseosa en presencia de un catalizador, especialmente un catalizador a base de níquel, de carbono o de una combinación de éstos.

- 25 El documento de Knunyants *et al.*, Journal of the USSR Academy of Sciences, Chemistry Department, "reactions of fluoro-olefins", report 13, "catalytic hydrogenation of perfluoro-olefins", 1960, describe de manera clara diversas reacciones químicas sobre compuestos fluorados. Este documento describe la hidrogenación sensiblemente
30 cuantitativa de HFP sobre un catalizador a base de paladio soportado sobre alúmina, pasando la temperatura de 20°C a 50°C y manteniéndose después en este valor. Este documento describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) por paso a través de una suspensión de KOH en éter dibutílico, para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO-1225ye) con un rendimiento del 60% solamente. Este documento describe la hidrogenación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO-1225ye) para dar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb)
35 sobre un catalizador de paladio soportado sobre alúmina. En el curso de esta hidrogenación, se produce también una reacción de hidrogenolisis, produciéndose una cantidad significativa de 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Este documento describe la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) para dar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) por paso por una suspensión de KOH en polvo en éter dibutílico con un rendimiento del 70% solamente. Estas reacciones son descritas independientemente las unas de las otras, incluso si se indica que es posible combinarlas para sintetizar una gama de derivados de etileno, propileno e isobutileno que contienen cantidades variables de flúor.

- 40 El documento US-P-5396000 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO-1225ye), seguida de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. La deshidrohalogenación del HFC-236ea en HFO-1225ye se efectúa en fase gaseosa, enviándose el producto de la reacción, en un ejemplo, directamente al reactor siguiente, en el cual tiene lugar la hidrogenación del compuesto HFO-1225ye para dar el compuesto HFC-245eb. También se indica en este documento que el compuesto HFC-236ea puede obtenerse por hidrogenación de hexafluoropropileno (HFP).

- 45 El documento US-P-5679875 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO-1225ye), seguida de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. Las reacciones son efectuadas en fase gaseosa. También se indica en este documento que el compuesto HFC-236ea puede obtenerse por hidrogenación de hexafluoropropileno (HFP).

- 50 El documento WO 2008/030440 describe la preparación del HFO-1234yf a partir del HFO-1225ye haciendo reaccionar el HFO-1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador en obtener HFC-245eb, y haciendo reaccionar después el HFC-245eb con una solución acuosa básica en presencia de un catalizador de transferencia de fase y de un solvente no acuoso y no alcohólico.

El documento WO 2008/075017 ilustra la reacción de deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) para dar 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) a 150°C en presencia de una solución acuosa al 50% en peso de KOH. En ausencia de un catalizador de transferencia de fase, la conversión al cabo de 3 horas y media es del 57,8% y la selectividad en HFO-1225ye es del 52,4% (ensayo 1). En presencia de un catalizador de transferencia de fase, se alcanza esta conversión al cabo de 2,5 horas solamente y la selectividad permanece prácticamente inalterada (ensayo 4). Como se indica en la tabla 2 de este documento, para incrementar la selectividad en cuanto a HFO-1225ye, es necesario utilizar un solvente orgánico.

Se necesita un procedimiento de preparación de HFO-1234yf de gran pureza a partir de un producto inicial que sea fácilmente accesible y que dé lugar al producto buscado con una selectividad elevada, preferentemente un rendimiento elevado y ventajosamente una productividad elevada.

La solicitante ha observado que ciertos subproductos generados en las diferentes etapas de un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf, especialmente los que tienen un punto de ebullición próximo al del HFO-1234yf, se separan difícilmente del HFO-1234yf y necesitan condiciones muy severas, que son generalmente costosas.

Del mismo modo, algunos de los reactivos no reaccionados en las diferentes etapas o de los productos intermediarios en el procedimiento son difícilmente separables del HFO-1234yf. Se puede citar a modo de ejemplo el HFP.

La presente invención proporciona, pues, un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf de gran pureza que no presenta los inconvenientes antes citados.

El procedimiento de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno según la presente invención comprende las etapas siguientes:

(i) hidrogenación en fase gaseosa de hexafluoropropileno a 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en presencia de una cantidad sobreestequiométrica de hidrógeno y de un catalizador en un reactor;

(ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa anterior a 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con ayuda de una mezcla de agua e hidróxido de potasio;

(iii) hidrogenación en fase gaseosa del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa anterior a 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de una cantidad sobreestequiométrica de hidrógeno y de un catalizador en un reactor;

(iv) purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa anterior;

(v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con ayuda de una mezcla de agua e hidróxido de potasio;

(vi) purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido en la etapa anterior.

El procedimiento según la presente invención puede comprender además al menos una de las características siguientes:

- la(s) etapa(s) de hidrogenación (i) y/o (iii) se realiza(n) en un reactor adiabático mono- o multietapa o en al menos dos reactores adiabáticos en serie;
- una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) que comprende HFC-236ea e hidrógeno no reaccionado es reciclada a la etapa (i);
- el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno no reaccionado no se condense y que una parte del HFC-236ea formado en la etapa (i) se condense;
- una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) que comprende HFC-245eb e hidrógeno no reaccionado es reciclada a la etapa (iii);
- el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno no reaccionado no se condense y que una parte del HFC-245eb formado en la etapa (i) se condense;
- el hidróxido de potasio está presente en el medio de reacción de la etapa (ii) y/o (v) en una cantidad comprendida entre el 20 y el 75% en peso y ventajosamente comprendida entre el 55 y el 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH;
- una etapa de tratamiento del fluoruro de potasio, coproducido en la etapa de deshidrofluoración (ii) y/o (v), con hidróxido de calcio;

- una etapa de purificación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa de deshidrofluoración (ii).

La pureza del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenida según la presente invención es preferentemente superior al 99,5% en peso y ventajosamente superior al 99,8% en peso.

- 5 La etapa de purificación (iv) tiene como objetivo purificar el flujo que comprende HFC-245eb procedente de la etapa de hidrogenación (iii), con el fin de obtener HFC-245eb de pureza preferentemente superior al 98% en peso, destinado a la etapa de deshidrofluoración (v).

- 10 Esta etapa de purificación consiste preferentemente en eliminar compuestos que tienen una temperatura de ebullición próxima (más o menos 10°C) a la del HFO-1234yf, o en eliminar precursores de dichos compuestos, que tienen una temperatura de ebullición al menos 20°C inferior, incluso al menos 10°C inferior, con respecto a la del HFC-245eb.

Los compuestos que se han de eliminar en la etapa de purificación (iv) son preferentemente seleccionados entre el hexafluoropropeno, el ciclohexafluoropropeno, el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (isómeros Z y E), el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc), el 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), el 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), el 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143) y el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano.

- 15 Los compuestos que se han de eliminar en la etapa de purificación (iv) son ventajosamente seleccionados entre el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (isómeros Z y E), el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).

- 20 El procedimiento según la presente invención puede llevarse a cabo de un modo discontinuo, semicontinuo o continuo. Preferentemente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo de un modo continuo y enviando directamente el flujo procedente de la etapa anterior a la etapa siguiente, tras purificación eventual. Se obtiene así un procedimiento económico de preparación del compuesto HFO-1234yf de gran pureza, estando el producto de partida, el HFP, fácilmente disponible en el mercado a un bajo coste.

Etapa de hidrogenación (i)

- 25 La etapa de hidrogenación puede realizarse en presencia de una razón molar H₂/HFP comprendida entre 1,1 y 40, preferentemente comprendida entre 2 y 15.

La etapa de hidrogenación puede realizarse a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bares absolutos y preferentemente entre 1 y 5 bares absolutos.

- 30 Como catalizadores susceptibles de ser utilizados en la etapa de hidrogenación, se pueden citar especialmente los catalizadores a base de un metal del grupo VIII o renio, eventualmente soportado, por ejemplo sobre carbono, carburo de silicio, alúmina y fluoruro de aluminio.

Como metal, se puede utilizar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o alúmina. También se puede asociar este metal con otro metal, como la plata, el cobre, el oro, el telurio, el zinc, el cromo, el molibdeno y el talio.

El catalizador puede estar presente en cualquier forma apropiada, extrusionados, pastillas o perlas.

- 35 Preferentemente, se utiliza un catalizador que comprende entre un 0,05 y un 10% en peso, y ventajosamente entre un 0,1 y un 5% en peso, de paladio soportado sobre alúmina o carbono.

La etapa de hidrogenación puede realizarse en condiciones tales que la temperatura a la entrada del reactor esté comprendida entre 30 y 200°C, preferentemente entre 30 y 100°C, y la de la salida del reactor esté comprendida entre 50 y 250°C, preferentemente entre 80 y 150°C.

- 40 El tiempo de contacto (razón entre el volumen de catalizador y el flujo total gaseoso en las condiciones normales de temperatura y de presión) está preferentemente comprendido entre 0,2 y 10 segundos, y ventajosamente entre 1 y 5 segundos.

Esta etapa de hidrogenación puede realizarse en un reactor adiabático, eventualmente multietapa, o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

- 45 La etapa de hidrogenación del HFP es sensiblemente cuantitativa.

Preferentemente, una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) que comprende HFC-236ea e hidrógeno no reaccionado es reciclada a la etapa (i).

5 Ventajosamente, el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno no reaccionado no se condense y que una parte del HFC-236ea formado en la etapa (i) se condense.

Preferentemente, la etapa de condensación se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bares absolutos, ventajosamente entre 1 y 5 bares absolutos.

Preferentemente, la etapa de condensación se realiza en condiciones tales que se condense entre un 1 y un 30% del HFC-236ea a la salida de la etapa (i), y ventajosamente que se condense entre un 2 y un 10%.

10 La fracción no condensada es entonces reciclada a la etapa de hidrogenación (i) tras un calentamiento eventual.

Etapa de deshidrofluoración (ii)

15 El HFC-236ea formado en la etapa (i), tras condensación y vaporización eventuales, luego se somete a una etapa de deshidrofluoración, preferentemente con ayuda de hidróxido de potasio y ventajosamente realizada en un reactor agitado. El hidróxido de potasio está preferentemente presente en el medio de reacción en una cantidad comprendida entre el 20 y el 75% en peso y ventajosamente comprendida entre el 55 y el 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH.

El medio de reacción acuoso de la etapa de deshidrofluoración, que comprende KOH, preferentemente se mantiene a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, ventajosamente comprendida entre 125 y 180°C. Una temperatura del medio de reacción particularmente preferida está comprendida entre 145 y 165°C.

20 La etapa de deshidrofluoración con ayuda del KOH puede realizarse a una presión de 0,5 a 20 bares, pero se prefiere trabajar a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos, y más ventajosamente entre 1,1 y 2,5 bares absolutos.

En el curso de la etapa de deshidrofluoración con ayuda de KOH, se forma fluoruro de potasio.

25 El procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa de tratamiento en el curso de la cual se pone en contacto el fluoruro de potasio coproducido en la etapa de deshidrofluoración con hidróxido de calcio en un medio de reacción acuoso a una temperatura preferentemente comprendida entre 50 y 150°C y ventajosamente comprendida entre 70 y 120°C, y más ventajosamente entre 70 y 100°C.

30 Esta etapa de tratamiento preferentemente se realiza introduciendo hidróxido de calcio en un reactor que contiene una parte del medio de reacción, procedente de la etapa de deshidrofluoración, que contiene fluoruro de potasio, hidróxido de potasio y agua, tras eventual dilución.

El fluoruro de potasio está preferentemente presente en entre un 4 y un 45% en peso y ventajosamente entre un 7 y un 20% en peso con respecto al medio de reacción procedente de la etapa de deshidrofluoración.

35 El medio de reacción del tratamiento comprende preferentemente entre un 4 y un 50% en peso de hidróxido de potasio y ventajosamente entre un 10 y un 35% en peso de hidróxido de potasio con respecto al peso total de hidróxido de potasio y agua en el medio.

La etapa de tratamiento con el hidróxido de calcio permite regenerar hidróxido de potasio, que puede ser reciclado a la etapa de deshidrofluoración, y obtener fluoruro de calcio de calidad comercial valorizable tras separación, por ejemplo por filtración y decantación.

40 Se obtiene fluoruro de calcio de un tamaño medio comprendido entre 20 y 35 μm (tamaño medio del 50% en peso de la distribución granulométrica) en las condiciones preferidas de esta etapa de tratamiento.

La etapa de tratamiento con el hidróxido de calcio puede realizarse en cualquier tipo de reactor conocido por el experto en la técnica, por ejemplo un reactor agitado.

Etapa de hidrogenación (iii)

45 El HFO-1225ye obtenido en la etapa (ii), eventualmente después de purificación, se somete a una etapa de hidrogenación en presencia de un catalizador.

ES 2 525 142 T3

La purificación del HFO-1225ye puede comprender una doble destilación con eliminación de las impurezas ligeras en la primera y eliminación de las impurezas pesadas en la segunda destilación.

La etapa de hidrogenación puede realizarse en presencia de una razón molar $H_2/HFO-1225ye$ comprendida entre 1,1 y 40, preferentemente comprendida entre 2 y 15.

- 5 La etapa de hidrogenación puede realizarse a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bares absolutos y preferentemente entre 1 y 5 bares absolutos.

Como catalizadores susceptibles de ser utilizados en la etapa de hidrogenación, se pueden citar especialmente los catalizadores a base de un metal del grupo VIII o renio, eventualmente soportado, por ejemplo sobre carbono, carburo de silicio, alúmina o fluoruro de aluminio.

- 10 Como metal, se puede utilizar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o alúmina. También se puede asociar este metal con otro metal, como la plata, el cobre, el oro, el telurio, el zinc, el cromo, el molibdeno y el talio.

El catalizador puede estar presente en cualquier forma apropiada, extrusionados, pastillas o perlas.

- 15 Preferentemente, se utiliza un catalizador que comprende entre un 0,05 y un 10% en peso y ventajosamente entre un 0,1 y un 5% en peso de paladio soportado sobre alúmina o carbono.

La etapa de hidrogenación puede realizarse en condiciones tales que la temperatura a la entrada del reactor esté comprendida entre 50 y 200°C, preferentemente entre 80 y 140°C, y la de la salida del reactor esté comprendida entre 80 y 250°C, preferentemente entre 110 y 160°C.

- 20 El tiempo de contacto (razón entre el volumen de catalizador y el flujo total gaseoso en las condiciones normales de temperatura y de presión) está preferentemente comprendido entre 0,2 y 10 segundos y ventajosamente entre 1 y 5 segundos.

Esta etapa de hidrogenación puede realizarse en un reactor adiabático, eventualmente multietapa, o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

La etapa de hidrogenación del HFO-1225ye es sensiblemente cuantitativa.

- 25 Preferentemente, una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) que comprende HFC-245eb e hidrógeno no reaccionado es reciclada a la etapa (iii).

Ventajosamente, el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno no reaccionado no se condense y que una parte del HFC-245eb formado en la etapa (iii) se condense.

- 30 Preferentemente, la etapa de condensación se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bares absolutos, ventajosamente entre 1 y 5 bares absolutos.

Preferentemente, la etapa de condensación se realiza en condiciones tales que se condense entre un 1 y un 30% del HFC-245eb a la salida de la etapa (iii), y que se condense ventajosamente entre un 2 y un 10%.

La fracción no condensada es luego reciclada a la etapa de hidrogenación (iii) tras un eventual calentamiento.

- 35 Etapa de purificación (iv)

El HFC-245eb obtenido en la etapa de hidrogenación (iii), tras una eventual condensación, se somete a una etapa de purificación con objeto de obtener HFC-245eb, de pureza preferentemente superior al 98% en peso, destinado a la etapa de deshidrofluoración (v).

- 40 Esta etapa de purificación consiste preferentemente en eliminar compuestos que tienen una temperatura de ebullición próxima a la del HFO-1234yf o precursores de dichos compuestos, que tienen una temperatura de ebullición al menos 20°C inferior, incluso al menos 10°C inferior, con respecto a la del HFC-245eb.

Estos compuestos pueden ser subproductos de las diferentes etapas del procedimiento, reactivos no reaccionados de las diferentes etapas y/o intermediarios del procedimiento.

Esta etapa de purificación comprende preferentemente al menos una etapa de destilación clásica realizada a una presión comprendida entre 1 y 20 bares absolutos y ventajosamente entre 5 y 10 bares absolutos.

Etapa de deshidrofluoración (v)

5 El HFC-245eb purificado en la etapa (iv), de pureza preferentemente superior al 98% en peso, a continuación se somete a una etapa de deshidrofluoración, preferentemente con ayuda del hidróxido de potasio y ventajosamente realizada en un reactor agitado. El hidróxido de potasio está preferentemente presente en el medio de reacción en una cantidad comprendida entre el 20 y el 75% en peso y ventajosamente comprendida entre el 55 y el 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH.

10 El medio de reacción acuoso, que comprende KOH, de la etapa de deshidrofluoración preferentemente se mantiene a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, ventajosamente comprendida entre 125 y 180°C. Una temperatura del medio de reacción particularmente preferida está comprendida entre 145 y 165°C.

La etapa de deshidrofluoración puede realizarse a una presión de 0,5 a 20 bares, pero se prefiere trabajar a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bares absolutos, y más ventajosamente entre 1,1 y 2,5 bares absolutos.

En el curso de la etapa de deshidrofluoración con ayuda de KOH, se forma fluoruro de potasio.

15 El procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa de tratamiento en el curso de la cual se pone en contacto el fluoruro de potasio coproducido en la etapa de deshidrofluoración con hidróxido de calcio en un medio de reacción acuoso a una temperatura preferentemente comprendida entre 50 y 150°C y ventajosamente comprendida entre 70 y 120°C, y más ventajosamente entre 70 y 100°C.

20 Esta etapa de tratamiento preferentemente se realiza introduciendo hidróxido de calcio en un reactor que contiene una parte del medio de reacción, procedente de la etapa de deshidrofluoración, que incluye fluoruro de potasio, hidróxido de potasio y agua, tras eventual dilución.

El fluoruro de potasio está preferentemente presente en entre un 4 y un 45% en peso y ventajosamente entre un 7 y un 20% en peso con respecto al medio de reacción procedente de la etapa de deshidrofluoración.

25 El medio de reacción del tratamiento comprende preferentemente entre un 4 y un 50% en peso de hidróxido de potasio, y ventajosamente entre un 10 y un 35% en peso de hidróxido de potasio, con respecto al peso total de hidróxido de potasio y agua en el medio.

La etapa de tratamiento con el hidróxido de calcio permite regenerar hidróxido de potasio, que puede ser reciclado a la etapa de deshidrofluoración, y obtener fluoruro de calcio de calidad comercial valorizable tras separación, por ejemplo por filtración y decantación.

30 Se obtiene fluoruro de calcio de un tamaño medio comprendido entre 20 y 35 μm (tamaño medio del 50% en peso de la distribución granulométrica) en las condiciones preferidas de esta etapa de tratamiento.

La etapa de tratamiento con el hidróxido de calcio puede realizarse en cualquier tipo de reactor conocido por el experto en la técnica, por ejemplo un reactor agitado.

Etapa de purificación (vi)

35 El flujo gaseoso a la salida de la etapa de deshidrofluoración (v) que comprende el HFO-1234yf, el HFC-245eb no reaccionado y los subproductos se somete a una etapa de purificación para obtener HFO-1234yf con una pureza de al menos el 99,5% en peso, preferentemente de al menos el 99,8% en peso.

40 La purificación comprende preferentemente una primera etapa de destilación para separar las impurezas ligeras, especialmente el trifluoropropino, y una segunda etapa de destilación para separar el HFO-1234yf de las impurezas pesadas, especialmente el HFC-245eb.

45 Según un modo de realización (Figura 1) particularmente preferido de la invención, (i) se hace reaccionar de manera continua hexafluoropropileno (1) con hidrógeno (2) en fase gaseosa en cantidad sobreestequiométrica, en un reactor adiabático (100), en presencia de un catalizador, para obtener 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, y se recicla una parte (13) del efluente gaseoso procedente de esta reacción; (ii) se hace reaccionar la parte no reciclada (3) del efluente procedente de la etapa (i), que comprende 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, con hidróxido de potasio (4) presente en un medio de reacción acuoso (200), en una cantidad comprendida entre el 20 y el 75% en peso y preferentemente comprendida entre el 55 y el 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH del medio de reacción,

5 mantenido a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferentemente comprendida entre 145 y 165°C, para obtener 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 y fluoruro de potasio; (iii) se hace reaccionar el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (6) obtenido en la etapa (ii) con hidrógeno (2) en fase gaseosa en una cantidad sobreestequiométrica, en un reactor adiabático (300), en presencia de un catalizador, para obtener 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, y se recicla una parte (14) del efluente gaseoso procedente de esta reacción; (iv) se somete la parte no reciclada (7) del efluente procedente de la etapa (iii), que comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, a una etapa de purificación (400) para eliminar impurezas (8) y obtener así 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, de pureza preferentemente superior al 98% en peso; (v) se hace reaccionar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido tras la purificación de la etapa (iv) con hidróxido de potasio (4) presente en un medio de reacción acuoso (500), en una cantidad comprendida entre el 20 y el 75% en peso y preferentemente comprendida entre el 55 y el 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH del medio de reacción, mantenido a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferentemente comprendida entre 145 y 165°C, para obtener 2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 y fluoruro de potasio, y (vi) se somete el flujo gaseoso (9) a la salida de la etapa de deshidrofluoración (v) que comprende el HFO-1234yf, el HFC-245eb no reaccionado y los subproductos a una etapa de purificación (600) para obtener HFO-1234yf (12) con una pureza superior al 99,5% en peso, preferentemente superior al 99,8% en peso. Los subproductos ligeros (10) separados del HFO-1234yf pueden someterse a un tratamiento y el HFC-245eb no reaccionado (11) puede ser reciclado en (500).

La purificación de la etapa (iv) incluye preferentemente una destilación clásica a una presión comprendida entre 1 y 20 bares absolutos.

20 El fluoruro de potasio (5) formado en las etapas (ii) y (v) puede someterse a un tratamiento con hidróxido de calcio, en las condiciones descritas anteriormente, para regenerar hidróxido de potasio y formar fluoruro de calcio.

El HFO-1225ye obtenido en la etapa (ii) puede someterse a una etapa de purificación (700), preferentemente con una doble destilación, antes de la reacción de hidrogenación de la etapa (iii).

25 El efluente gaseoso a la salida de la etapa de hidrogenación (i) y/o (iii) puede ser parcialmente condensado, y se recicla la parte no condensada que comprende la totalidad del hidrógeno no reaccionado.

Las etapas de hidrogenación (i) y (iii) pueden realizarse en las condiciones descritas anteriormente.

PARTE EXPERIMENTAL

30 Se destila en una columna de 40 bandejas teóricas una mezcla que comprende 1 g de hexafluoropropeno, 1 g de ciclohexafluoropropeno, 1 g de HFO-1234yf, 0,2 g de HFC-134a, 1 g de HFO-1243zf, 0,1 g de HFO-1225zc, 10 g de HFO-1225ye (Z o E), 40 g de HFC-254eb, 0,01 g de HFC-143, 1 g de HFC-236ea 0,5 g de ácido fluorhídrico y 944,19 g de HFC-245eb.

La destilación se realiza a 6 bares absolutos, con una temperatura en pie de columna de aproximadamente 80°C y una temperatura en cabeza de 50°C.

35 Al finalizar la destilación, se analiza el fondo de la columna y se encuentran 0,001 g de HFC-143, 0,094 g de HFC-236ea y 938 g de HFC-245eb. Los otros compuestos han sido eliminados en cabeza de columna.

El HFC-245eb destilado se somete luego a una etapa de deshidrofluoración en un reactor agitado en presencia de una mezcla de agua e hidróxido de potasio. Se mantiene la mezcla a 150°C y el KOH en la mezcla representa un 65% en peso con respecto al peso total agua/KOH.

40 El HFO-1234yf formado se condensa y se somete luego a una destilación en una columna mantenida en un primer tiempo a una presión de 13 bares y una temperatura en pie de 60°C, para separar el trifluoropropino, y después a una presión de 11 bares y una temperatura en cabeza de 50°C, para obtener en cabeza HFO-1234yf con una pureza superior al 99,9% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las etapas siguientes:
 - (i) hidrogenación en fase gaseosa de hexafluoropropileno para obtener 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en presencia de una cantidad sobreestequiométrica de hidrógeno y de un catalizador en un reactor;
 - 5 (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa anterior en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con ayuda de una mezcla de agua e hidróxido de potasio;
 - (iii) hidrogenación en fase gaseosa del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa anterior en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de una cantidad sobreestequiométrica de hidrógeno y de un catalizador en un reactor;
 - 10 (iv) purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa anterior;
 - (v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con ayuda de una mezcla de agua e hidróxido de potasio;
 - (vi) purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido en la etapa anterior.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en (iv) comprende una etapa de destilación a una presión comprendida entre 1 y 20 bares absolutos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los compuestos que se han de eliminar en la etapa (iv) tienen una temperatura de ebullición al menos 20° C inferior, incluso al menos 10° C inferior, con respecto a la del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (ii) y/o la etapa (v) es o se realizan a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferentemente comprendida entre 145 y 165°C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el flujo procedente de la etapa (ii) se somete a una etapa de purificación antes de enviarse a la etapa (iii).
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la purificación comprende una doble destilación.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo de un modo continuo.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (i) y/o la etapa (iii) se realiza(n) en un reactor adiabático, eventualmente multietapa, o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.
- 30 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se recicla una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa (i) y/o (iii).
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el efluente gaseoso procedente de la etapa (i) y/o (iii) se somete a una etapa de condensación parcial.
- 35 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una etapa de tratamiento del fluoruro de potasio coproducido en las etapas de deshidrofluoración (ii) y (v) con hidróxido de calcio.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de la etapa (i) y/o la etapa (iii) comprende entre un 0,05 y un 10% en peso, y preferentemente entre un 0,1 y un 5% en peso, de paladio soportado sobre alúmina o carbono.
- 40 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (i) se realiza a una temperatura a la entrada del reactor comprendida entre 30 y 100°C.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (iii) se realiza a una temperatura a la entrada del reactor comprendida entre 80 y 140°C.

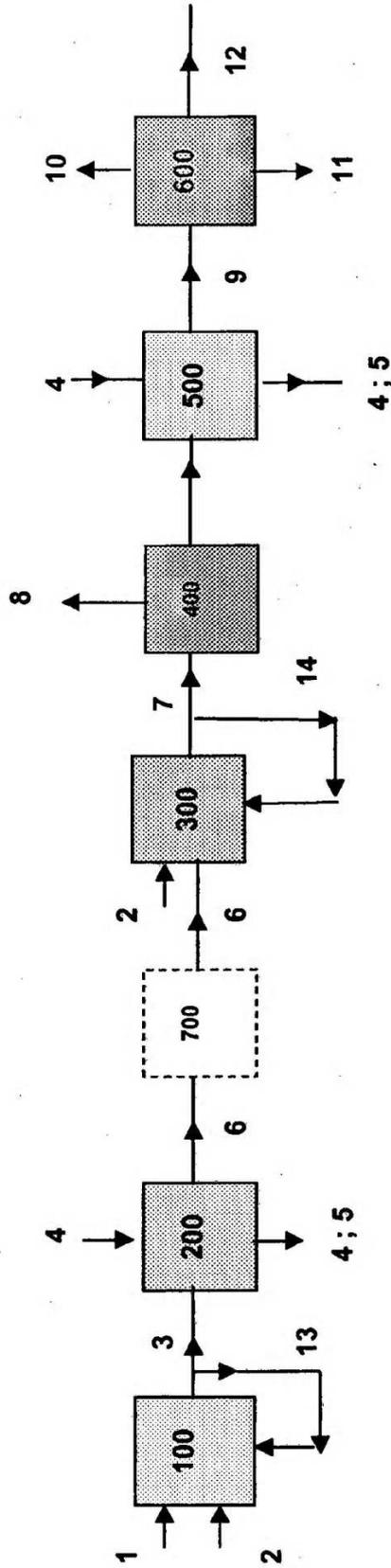


Figura 1/1