

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 113**

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 10196602 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2292574**

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

30 Prioridad:

27.12.2007 US 17052 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TAKAHASHI, KAZUHIRO y
SHIBANUMA, TAKASHI

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 537 113 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 producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 Técnica Anterior

Los CFC (clorofluorocarbonos) y los HCFC (hidroclorofluorocarbonos) se han usado convencionalmente como refrigerantes. Puesto que estas sustancias pueden provocar el agotamiento de la capa de ozono, los HFC (hidrofluorocarbonos), particularmente HFC-125 (pentafluoroetano) y HFC-32 (difluorometano), se han usado ampliamente como refrigerantes alternativos. Sin embargo, el HFC-125 y el HFC-32 son sustancias que contribuyen de forma potente al calentamiento mundial y provocan la preocupación de que la difusión de estas sustancias pueda afectar adversamente al calentamiento mundial. Aunque estas sustancias se recuperan de aparatos desechados con el propósito de prevenir su difusión y por consiguiente el calentamiento mundial, no se puede recuperar la totalidad de estas sustancias. Además, la difusión provocada por la fuga o similares no se puede descuidar. Entonces, se estudia que el CO₂ y los compuestos hidrocarbonados se usen como otros refrigerantes alternativos. Sin embargo, el refrigerante CO₂ tiene poca eficacia y requiere un dispositivo mayor, de modo que hay muchos problemas para reducir la emisión global de gases de efecto invernadero incluyendo el consumo de energía del dispositivo. Además, los compuestos hidrocarbonados tienen problemas acerca de la seguridad debido a su gran capacidad de combustión.

Recientemente, se ha observado un gran interés hacia, como un refrigerante alternativo que sea capaz de resolver estos problemas, el 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, CF₃CF=CH₂, denominado en lo sucesivo en la presente memoria "HFC-1234yf"), que es un HFC de una olefina que tiene un bajo coeficiente de calentamiento.

Se han divulgado hasta ahora algunos procedimientos para producir HFC-1234yf. El Documento de Patente 1 listado posteriormente describe un procedimiento para usar CF₃CH=CH₂ como una materia prima, halogenarlo y a continuación someterlo a una reacción de deshidrofluoración para obtener HFC-1234yf. El Documento de Patente 2 listado posteriormente describe un procedimiento para hidrogenar una olefina fluorada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono a través de al menos dos fases de reacción para dar un alcano, y deshidrofluorar el alcano para producir una olefina fluorada tal como HFC-1234yf. El Documento de Patente 3 listado posteriormente describe un procedimiento para obtener directamente HFC-1234yf a partir de una mezcla de CF₃CF₂CHCl₂ (HCFC-225ca) y CClF₂CF₂CHClF (HCFC-225cb) usando un catalizador de Pd/C. El Documento de Patente 4 listado posteriormente describe un procedimiento para acoplar 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 listado posteriormente describe un procedimiento para sintetizar un alcano que tiene 3 átomos de carbono haciendo reaccionar un alcano que tiene 1 átomo de carbono con un alcano que tiene 2 átomos de carbono, y deshidrohalogenar el alcano sintetizado para producir una olefina fluorada tal como HFC-1234yf. El Documento de Patente 6 listado posteriormente describe un procedimiento para hacer pasar CF₃CHFCHF₂ (HFC-236ea) y CF₃CHFCH₂F (HFC-245eb) simultáneamente a través de una capa de catalizador y someterlos a deshidrofluoración para producir directamente una mezcla de HFC-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoropropeno) y HFC-1234yf. El Documento de Patente 7 listado posteriormente describe un procedimiento para fluorar CX₃CXYCH₃ con HF al mismo tiempo con una reacción de deshidrofluoración para producir HFC-1234yf.

Documento de Patente 1: WO 2007/056194

Documento de Patente 2: Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2007/0179324

Documento de Patente 3: WO 2007/086972

Documento de Patente 4: WO 2007/056127

45 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

Divulgación de la Invención

5 Sin embargo, estos procedimientos pueden producir a menudo, además de HFC-1234yf como el producto buscado y HFC-245eb como un precursor del mismo, subproductos que no se pueden convertir en HFC-1234yf. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento capaz de producir HFC-1234yf con una selectividad superior que los métodos convencionales.

Los presentes inventores han estudiado acerca del uso del hexafluoropropeno (HFP) como una materia prima para la producción de HFC-1234yf, también han estudiado intensivamente acerca de un procedimiento apropiado para llevar a cabo hidrogenación, deshidrofluoración y destilación, y finalmente concluyeron la presente invención.

10 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf), que comprende las etapas de:

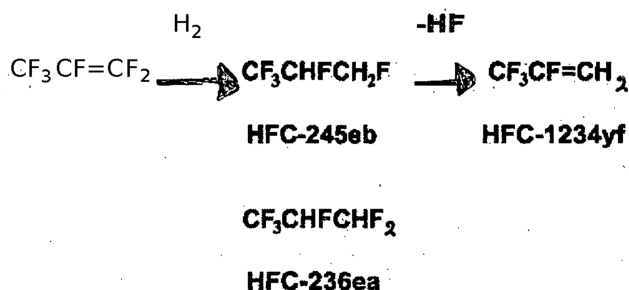
p) hidrogenar una materia prima de hexafluoropropeno en presencia de un catalizador de reducción para obtener una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb);

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

r) someter a la fracción 1B a una reacción de deshidrofluoración para obtener una mezcla de reacción que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf),

con lo que se obtiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) en la mezcla de reacción de la etapa r).

20 Se considera que, en el procedimiento según el segundo aspecto de la presente invención, para producir HFC-1234yf a partir de HFP, se desarrollan las siguientes reacciones.



25 Los presentes inventores han encontrado que el HFC-245eb se obtiene directamente, además del HFC-236ea, hidrogenando HFP bajo condiciones apropiadas, y el HFC-245eb resultante se separa mediante destilación y se deshidrofluora para obtener HFC-1234yf. Según este procedimiento de la presente invención, se hace posible producir HFC-1234yf con una selectividad superior.

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

30 Por lo tanto, el HFC-236ea como un producto intermedio se puede someter a hidrogenación para obtener HFC-245eb.

Sin embargo, la presente invención no se limita a esto. No se requiere utilizar la fracción 2B para la hidrogenación.

Según la presente invención, se puede producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) con una selectividad superior usando hexafluoropropeno (HFP) como una materia prima y combinando apropiadamente hidrogenación, deshidrofluoración y destilación.

Breve Descripción de los Dibujos

La Fig. 1 muestra un diagrama esquemático para explicar un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) en una realización de la presente invención.

La Fig. 2 muestra un diagrama esquemático para explicar un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) en otra realización de la presente invención.

Los siguientes números indican los siguientes elementos: 11-17, 21-25...conducto; R11, R21...reactor (reacción de hidrogenación); R12, R22...reactor (reactor 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

10 Realizaciones de la presente invención se describirán con detalle con referencia a los dibujos.

(Realización 1) (no según la invención)

La presente realización se refiere a un modo en el que después de una reacción de hidrogenación se lleva a cabo deshidrofluoración, y a continuación se lleva a cabo la destilación (tipo "cruzado").

15 En referencia a la Fig. 1, una materia prima de hexafluoropropeno (HFP) se alimenta desde el exterior a un conducto 11, y una sexta corriente (S16) recogida de una columna de destilación T12 a través de un conducto 17 según se menciona posteriormente se recicla al conducto 11. La sexta corriente (S16) es una fracción 4A que contiene 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye). Así, la mezcla de HFP y HFC-1225ye, como una alimentación (F1), se alimenta a un reactor R11 a través del conducto 11.

20 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 Fig. 1, se omite el aporte de H_2) para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb). En la mezcla de reacción, aunque los HFP y HFC-1225ye sin reaccionar pueden permanecer en una pequeña medida, se prefiere que sustancialmente no haya material que se pueda convertir finalmente en HFC-1234yf.

25 En cuanto al catalizador de reducción, por ejemplo, se puede usar un catalizador de reducción general. Un catalizador de reducción preferido es un metal soportado tal como Pd, Pt, Rh, Ru o Re sobre carbono activado, un óxido metálico tal como alúmina, o un fluoruro metálico. La relación de metal soportado es de 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, y más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso.

30 Puesto que la capacidad de reducción varía dependiendo del tipo del catalizador y la reducción puede desarrollarse excesivamente o puede no desarrollarse (no se puede incrementar una relación de conversión), el catalizador se puede seleccionar apropiadamente según el propósito de la presente realización.

35 La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción se puede desarrollar bajo presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción bajo presión normal o presión incrementada. La presión está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a 1,5 MPaG (presión manométrica), puesto que tal presión tiene la ventaja de que no requiere un dispositivo comparativamente grande para desarrollar la reacción. Sin embargo, también es posible aplicar una presión fuera del intervalo anterior.

40 La temperatura de reacción está habitualmente en un intervalo de 30 a 400°C, preferiblemente de 30 a 300°C y más preferiblemente de 30 a 180°C. La cantidad de subproductos se puede reducir hasta una cantidad comparativamente pequeña sin que la temperatura de reacción sea innecesariamente alta. Puesto que esta reacción es una reacción exotérmica, una temperatura superior al intervalo anterior se puede presentar localmente (en una parte del catalizador).

45 El tiempo de contacto se representa mediante W/F_0 ($g \cdot Nml \cdot s^{-1}$) (en este caso, F_0 ($Nml \cdot s^{-1}$) indica la cantidad de la alimentación (F1) suministrada al reactor R11, y W (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R11), puede estar habitualmente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 30, y está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 15 (el símbolo "N" en la unidad significa la conversión a una condición normal de 0°C y 1 atm., lo mismo se aplicará en lo sucesivo en la presente). El tiempo de contacto ejerce una influencia sobre la selectividad y la relación de conversión, y por lo tanto se puede seleccionar apropiadamente según los propósitos.

50 El hidrógeno (H_2) usado para la hidrogenación habitualmente se mezcla con HFP como la materia prima y HFC-1225ye en una relación no menor a una cantidad teóricamente equivalente y se suministra al reactor R11. Por lo tanto, la relación molar en el suministro de $H_2/(HFP \text{ y } HFC-1225ye)$ está habitualmente en un intervalo de 1 a 6, y más preferiblemente de 1 a 3.

A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R11 se recoge como una primera corriente (S11) a través de un conducto 12 y se suministra a un reactor R12. Y HFC-236ea y HFC-245eb en la mezcla de reacción se someten a deshidrofluoración para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf). En una mezcla de reacción así obtenida, pueden quedar HFC-236ea, HFC-295eb, etc. sin reaccionar.

- 5 Para la reacción de deshidrofluoración, se puede usar un catalizador que se puede usar para una reacción de dehidrohalogenación general. El catalizador es específicamente, por ejemplo, un oxifluoruro metálico o un fluoruro metálico, y más específicamente oxifluoruro de cromo, fluoruro de niobio, fluoruro de magnesio, fluoruro de tántalo o fluoruro de antimonio, pero no está particularmente limitado a los mismos. Para otro ejemplo, también se puede usar un catalizador basado en carbono activado como el divulgado en el Documento de Patente 8 listado anteriormente.
- 10 La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción se puede desarrollar 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 teniendo en cuenta el equilibrio, y tiene una ventaja en comparación con la reacción bajo presión reducida ya que no requiere un dispositivo comparativamente grande.
- 15 La temperatura de reacción, en un caso bajo presión normal, puede estar en un intervalo de 200 a 600°C, y preferiblemente en un intervalo de 250 a 450°C.

El tiempo de contacto se representa mediante W'/F_0' ($\text{g} \cdot \text{Nml}^{-1} \cdot \text{s}$) (en este caso, F_0' ($\text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$) indica la cantidad de la primera corriente (S11) y, si existe, una susodicha quinta corriente (S15) suministrada al reactor R12, y W' (g) indicaba la cantidad del catalizador que llena el reactor R12), puede estar habitualmente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 120, y está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 60.

- 20 En las reacciones de la presente realización, la reacción de deshidrofluoración es una etapa limitativa de la velocidad.

- 25 A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R12 después de la deshidrofluoración se recoge como una segunda corriente (S12) a través de un conducto 13 y se suministra a una columna de destilación T11. La segunda corriente (S12) contiene HFC-1234yf (punto de ebullición normal de aproximadamente -29°C) y HFC-1225ye (puntos de ebullición normales de aproximadamente -19,5°C (isómero Z) y aproximadamente -15,3°C (isómero E)) y se separa mediante 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).

- 30 La fracción 1A se recoge de la columna de destilación T11 como una tercera corriente (S13) a través de un conducto 14. La fracción 1A está compuesta preferiblemente por HFC-1234yf sustancialmente, y mediante la fracción 1A, se puede obtener HFC-1234yf.

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

- 35 La fracción 2A así obtenida después de recoger de la columna de destilación T11 como la cuarta corriente (S14) se suministra a una columna de destilación T12 adicional y se separa mediante destilación en una fracción 3A que contiene al menos uno de, generalmente ambos, HFC-245eb y HFC-236ea (componentes de alto punto de ebullición) y la fracción 4A que contiene HFC-1225ye (componente de bajo punto de ebullición). La fracción 3A se recoge de la columna de destilación T12 a través de un conducto 16 como una quinta corriente (S15), y se puede devolver al reactor R12, donde se somete a la reacción de deshidrofluoración. La fracción 4A se recoge de la columna de destilación T12 a través de un conducto 17 como la sexta corriente (S16), y se suministra al reactor R11 junto con HFP como la alimentación (F1) según se menciona anteriormente, donde se somete a la reacción de hidrogenación.

- 45 Según se describe anteriormente, según la presente realización, el HFC-1234yf se puede producir con una gran selectividad llevando a cabo las reacciones sucesivas para obtener HFC-1234yf a partir de HFP a través de HFC-1225ye en el procedimiento simplificado. El procedimiento de la presente realización se puede efectuar continuamente.

- 50 Aunque la cantidad de impurezas producida en la presente realización es bastante pequeña, impurezas de bajo punto de ebullición y de alto punto de ebullición se pueden retirar de la corriente o las corrientes (p. ej. la corriente de productos y la corriente de reciclado) mediante destilación, si es apropiado. El fluoruro de hidrógeno (HF) producido durante la etapa se puede separar y retirar mediante lavado con agua y/o destilación, si es apropiado. Aunque el hidrógeno (H_2) sin reaccionar puede existir en la corriente o las corrientes, se puede tratar apropiadamente mediante, por ejemplo, separación y retirada, o reciclando al reactor R11.

(Realización 2)

La presente realización se refiere a un modo en el que, después de una reacción de hidrogenación, se lleva a cabo destilación, y a continuación se lleva a cabo deshidrofluoración (tipo "directo"). En lo sucesivo aquí, la presente realización es similar a la Realización 1 a menos que se especifique otra cosa.

- 5 En referencia a la Fig. 2, una materia prima de hexafluoropropeno (HFP) se alimenta desde el exterior a un conducto 21 y una cuarta corriente (S24) recogida de una columna de destilación T21 a través de un conducto 24 según se menciona posteriormente se recicla al conducto 21. La cuarta corriente (S24) es una fracción 2B que contiene HFC-236ea. Así, la mezcla de HFP y HFC-236ea, como una alimentación (F2), se alimenta a un reactor R21 a través del conducto 21. Sin embargo, se debe apuntar que la alimentación de HFC-236ea no es esencial para la presente
10 realización.

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 Fig. 2, se omite el suministro de H_2) para producir HFC-236ea y HFC-245eb. En la presente realización, incluso si sólo 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-
15 1225ye.

Como el catalizador de reducción, se puede usar de acuerdo con esto cualquier catalizador de reducción apropiado capaz de producir directamente HFC-245eb a partir de HFP, por ejemplo, los mencionados en la Realización 1.

Puesto que la capacidad de reducción varía dependiendo del tipo del catalizador y la reducción se puede desarrollar excesivamente o puede no desarrollarse (no se puede incrementar una reacción de conversión), el catalizador se
20 puede seleccionar apropiadamente según los propósitos de la presente realización.

La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción se puede desarrollar bajo presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción bajo presión normal o presión incrementada. La presión está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0 a 1,5 MPaG (presión manométrica), puesto que tal presión tiene la ventaja de que no requiere un dispositivo comparativamente grande para desarrollar la reacción.
25 Sin embargo, también es posible aplicar una presión fuera del intervalo anterior.

La temperatura de reacción está habitualmente en un intervalo de 30 a 300°C. La cantidad de subproductos se puede reducir hasta una cantidad comparativamente pequeña sin que la temperatura de reacción sea innecesariamente alta. Puesto que esta reacción es una reacción exotérmica, una temperatura superior al intervalo anterior se puede presentar localmente (en una parte del catalizador).

30 El tiempo de contacto se representa mediante W/F_0 ($g \cdot Nml \cdot s^{-1}$) (en este caso, F_0 ($Nml \cdot s^{-1}$) indica la cantidad de la alimentación (F2) suministrada al reactor R21, y W (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R21), puede estar habitualmente en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 30, y está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 15. El tiempo de contacto ejerce una influencia sobre la selectividad y la relación de conversión, y por lo tanto se puede seleccionar apropiadamente según los propósitos.

35 El hidrógeno (H_2) usado para la hidrogenación habitualmente se mezcla con HFP como la materia prima (y HFC-236ea cuando exista en la alimentación como en la presente realización) en una relación no menor que una cantidad teóricamente equivalente y se suministra al reactor R21. Por lo tanto, la relación molar en el suministro (que corresponde a la relación en volumen en estado gaseoso) de H_2/HFP (o $H_2/(HFP \text{ y } HFC-236ea)$) cuando el HFC-236ea exista en la alimentación como en la presente realización) está habitualmente en un intervalo de 1 a 6, y más
40 preferiblemente de 1 a 4.

A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R21 se recoge como una primera corriente (S21) a través de un conducto 22 y se suministra a una columna de destilación T21. La primera corriente (S21) contiene HFC-245eb y HFC-236ea y se separa mediante 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).
45

La fracción 1B se recoge de la columna de destilación T21 a través de un conducto 23 como una segunda corriente (S22) y se suministra a un reactor R22. Y 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 las de la Realización 1.

50 La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción se puede desarrollar 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 teniendo en cuenta el 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 un caso bajo presión normal, puede estar en un intervalo de 200 a 600°C, y preferiblemente en un intervalo de 250 a 450°C.

El tiempo de contacto se representa mediante W'/F_0' ($\text{g} \cdot \text{Nml}^{-1} \cdot \text{s}$) (en este caso, F_0' ($\text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$) indica la cantidad de la segunda corriente (S22) y, si existe, la susodicha corriente de reciclado suministrada a un reactor R22, y W' (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R22), habitualmente puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,1 a 120, y está preferiblemente en un intervalo de aproximadamente 0,5 a 60.

10 Aunque también puede quedar el HFC-245ab sin reaccionar, la mezcla de reacción así obtenida contiene preferiblemente HFC-1234yf con gran pureza. Por lo tanto, se puede obtener HFC-1234yf. Si se desea, la mezcla de reacción se puede separar en una fracción que contiene HFC-1234yf y una fracción que contiene HFC-245eb, y la última fracción se puede devolver (corriente de reciclado) al reactor R22, donde se somete a la reacción de deshidrofluoración. Además, en las reacciones de la presente realización, la reacción de deshidrofluoración es una
15 etapa limitativa de la velocidad.

Por otra parte, la fracción 2B se recoge de la columna de destilación T21 a través de un conducto 24 como la cuarta corriente (S24), y se suministra al reactor R21 junto con HFP como la alimentación ($F'2$) según se menciona anteriormente, donde se somete a la reacción de hidrogenación. La fracción 2B puede contener generalmente HFC-1225ye, además de HFC-236ea.

20 Como se describe anteriormente, según la presente realización, el HFC-1234yf se puede producir con una gran selectividad mediante el procedimiento muy simple que utiliza la reacción capaz de obtener directamente HFC-245eb a partir de HFP. El procedimiento de la presente realización también se puede efectuar continuamente.

Aunque la cantidad de impurezas producida en la presente realización es bastante pequeña, impurezas de bajo punto de ebullición y de alto punto de ebullición se pueden retirar de la corriente o las corrientes (p. ej. la corriente de productos y la corriente de reciclado) mediante destilación, si es apropiado. El fluoruro de hidrógeno (HF) producido durante la etapa se puede separar y retirar mediante lavado con agua y/o destilación, si es apropiado. Aunque el hidrógeno (H_2) sin reaccionar puede existir en la corriente o las corrientes, se puede tratar apropiadamente mediante, por ejemplo, separación, y retirada, o reciclando al reactor R21.
25

[Ejemplo 1] (no según la invención)

30 El procedimiento de la presente invención se llevó a cabo según la Realización 1 descrita con detalle con referencia a la Fig. 1.

Como una materia prima, se usó HFP en estado gaseoso. Esta materia prima y una sexta corriente (S16) reciclada de la columna de destilación T12 se combinaron y a continuación se alimentaron, como una alimentación (F1), al reactor R11, donde la alimentación se sometió a la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción. Como el catalizador de reducción, se usó catalizador de Pd soportado en carbono activado (relación de Pd soportado: 3% en peso). Las condiciones de reacción eran como sigue: La temperatura de reacción era 200°C, y la presión de reacción era presión normal. La relación en volumen en el suministro de H_2 /(HFP y HFC-1225ye) se ajustó hasta 3. $W'/F_0' = 8$ ($\text{g} \cdot \text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$), en donde F_0' ($\text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$) indica la cantidad de la alimentación (F1) suministrada al reactor R11, y W' (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R11.
35

La mezcla de reacción obtenida en el reactor R11 se recogió como una primera corriente (S11) y se suministró al reactor R12, donde se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Una quinta corriente (S15) reciclada de la columna de destilación T12 también se suministró al reactor R12, y se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Como el catalizador, se usó un catalizador de oxifluoruro de cromo (contenido de flúor: aproximadamente 31,4% en peso). Las condiciones de reacción eran como sigue: La temperatura de reacción era 400°C, y la presión de reacción era presión normal. $W'/F_0' = 20$ ($\text{g} \cdot \text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$), en donde F_0' ($\text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$) indica la cantidad de la primera corriente (S11) y la quinta corriente (S15) suministradas al reactor R12, y W' (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R12.
40
45

La mezcla de reacción obtenida en el reactor R12 después de la deshidrofluoración se recogió como una segunda corriente (S12) y se transfirió a la columna de destilación T11, donde se separó en una tercera corriente (S13) como una parte de bajo punto de ebullición y una cuarta corriente (S14) como una parte de alto punto de ebullición. La cuarta corriente (S14) resultante se transfirió a la columna de destilación T12, donde se separó en una quinta corriente (S15) como una parte de alto punto de ebullición y una sexta corriente (S16) como una parte de bajo punto de ebullición. La quinta corriente (S15) y la sexta corriente (S16) resultantes se reciclaron totalmente al reactor R12 y
50

al reactor R11, respectivamente, según se describe anteriormente.

Doce horas después de iniciar la operación, las composiciones de la alimentación (F1) y las corrientes primera a sexta (S11 a S16) se analizaron mediante cromatografía de gases para determinar el caudal de cada componente excluyendo el hidrógeno (H_2) y el fluoruro de hidrógeno (HF). Los resultados se muestran en la Tabla 1. En la tabla, el símbolo "-" significa sin detección y "traza" significa la existencia solamente en una cantidad traza.

Tabla 1

	Caudal (kmol/h)						
	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

Se confirma a partir de la Tabla 1 que el HFC-1234yf se puede obtener como la tercera corriente (S13), que corresponde a la fracción 1A, con un gran rendimiento.

10 [Ejemplo 2]

El procedimiento de la presente invención se llevó a cabo según la Realización 2 descrita con detalle con referencia a la Fig. 2.

Como una materia prima, se usó HFP en estado gaseoso. Esta materia prima y una cuarta corriente (S24) reciclada de la columna de destilación T21 se combinaron y a continuación se alimentaron, como una alimentación (F2), al reactor R21, donde la alimentación se sometió a la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción. Como el catalizador de reducción, se usó un catalizador de Pd soportado en carbono activado (relación de Pd soportado: 3% en peso). Las condiciones de reacción eran como sigue: La temperatura de reacción era 200°C, y la presión de reacción era presión normal. La relación en volumen en el suministro de H_2 /(HFP y HFC-236ea) se ajustó hasta 4. $W/F_0 = 8 \text{ (g} \cdot \text{Nml} \cdot \text{s}^{-1})$, en donde F_0 ($\text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$) indica la cantidad de la alimentación (F2) suministrada al reactor R21, y W (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R21.

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

La segunda corriente (S22) resultante se suministró al reactor R22, donde se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Como el catalizador, se usó un catalizador de oxifluoruro de cromo (contenido de flúor: aproximadamente 31,4% en peso). Las condiciones de reacción eran como sigue: La temperatura de reacción era 400°C y la presión de reacción era presión normal. $W'/F_0' = 20 \text{ (g} \cdot \text{Nml} \cdot \text{s}^{-1})$, en donde F_0' ($\text{Nml} \cdot \text{s}^{-1}$) indica la cantidad de la segunda corriente (S22) suministrada al reactor R22, y W' (g) indica la cantidad del catalizador que llena el reactor R22.

Por otra parte, la cuarta corriente (S24) se recicló totalmente al reactor 21, según se describe anteriormente.

Doce horas después de iniciar la operación, las composiciones de la alimentación (F2) y las corrientes primera a cuarta (S21 a S24) se analizaron mediante cromatografía de gases para determinar el caudal de cada componente excluyendo el hidrógeno (H_2) y el fluoruro de hidrógeno (HF). Los resultados se muestran en la Tabla 2. En la tabla, el símbolo "-" significa sin detección, y "traza" significa la existencia solamente en una cantidad traza.

Tabla 2

	Caudal (kmol/h)				
	F2	821	822	823	824
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

5 Se confirma a partir de la Tabla 2 que el HFC-1234yf se puede obtener en la tercera corriente (823), que corresponde a la mezcla de reacción después de la deshidrofluoración, en un rendimiento de 90%. Puesto que el HFC-245eb en la tercera corriente es un producto intermedio, se puede esperar un alto rendimiento de 97% o más cuando el HFC-245eb se separa y se recicla a la reacción deshidrofluorada para obtener HFC-1234yf.

Aplicabilidad Industrial

10 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) se puede usar como una sustancia refrigerante, y se puede esperar que un procedimiento para producir HFC-1234yf usando hexafluoropropeno (HFP) como una materia prima sea útil como un procedimiento para producir un refrigerante alternativo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende las etapas de:
 - p) hidrogenar una materia prima de hexafluoropropeno en presencia de un catalizador de reducción para obtener una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano;
 - 5 q) someter a la mezcla de reacción obtenida de la etapa p) a destilación para separar en una fracción 1B que contiene 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y una fracción 2B que contiene 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano; y
 - r) someter a la fracción 1B a una reacción de deshidrofluoración en presencia de un catalizador para obtener una mezcla de reacción que contiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, con lo que se obtiene 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en la mezcla de reacción de la etapa r).
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además suministrar la fracción 2B obtenida de la etapa q) a la reacción de hidrogenación de la etapa p).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la temperatura de hidrogenación está entre 30 y 300°C, preferiblemente 30 y 180°C.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 o 3, caracterizado por que la temperatura de deshidrofluoración está entre 200 y 600°C, preferiblemente 250 y 450°C.

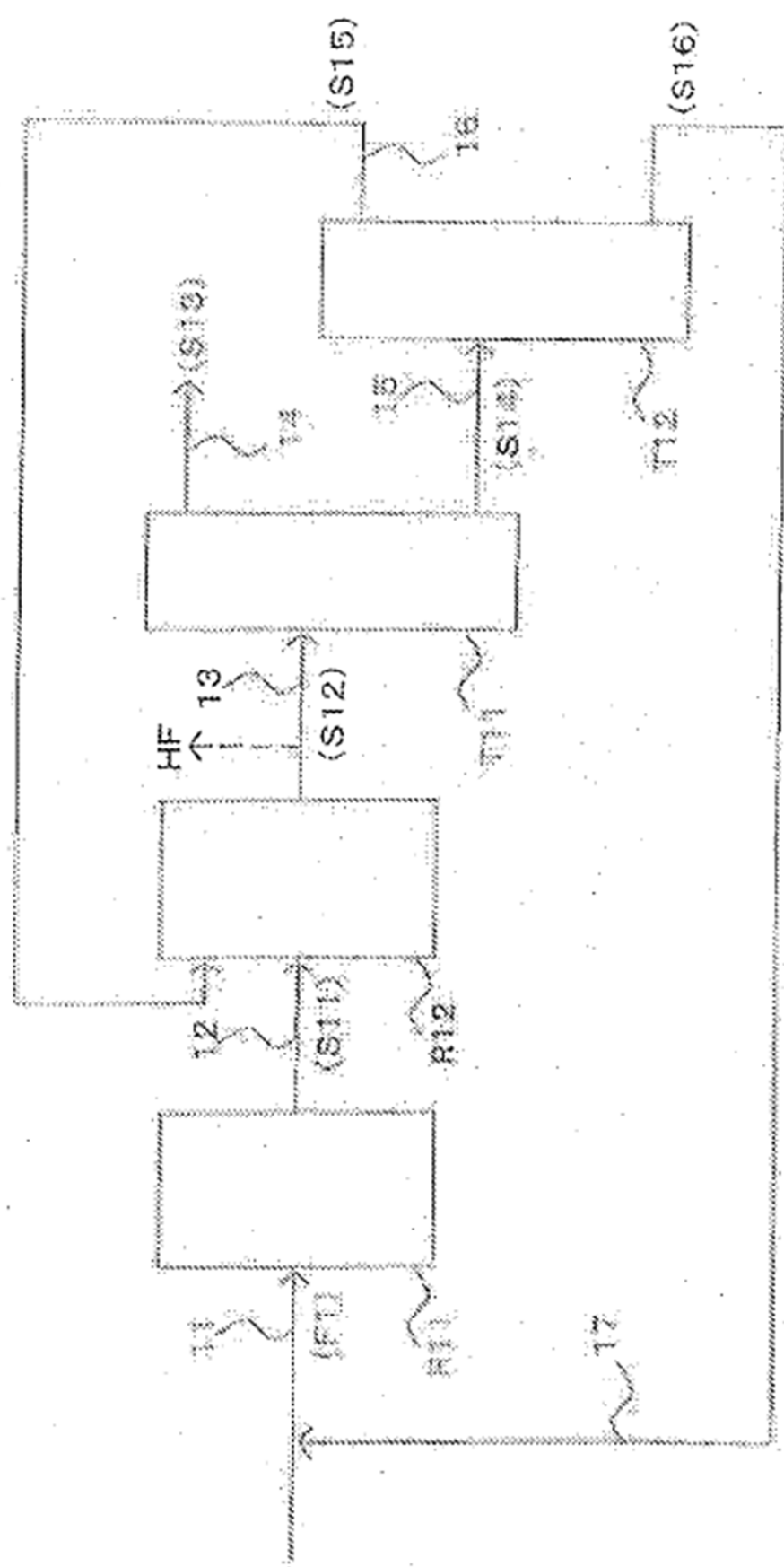


Fig. 1

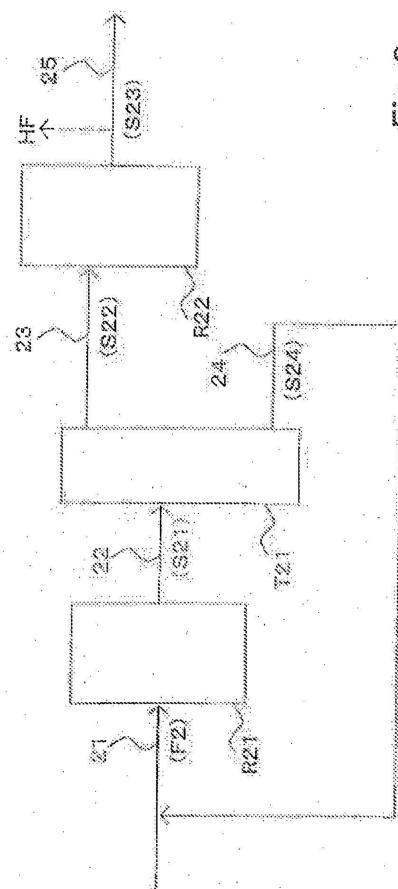


Fig. 2