

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 938**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2012 E 12753180 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2734492**

54 Título: **Procedimiento de preparación de 1,1,1-trifluoropropano**

30 Prioridad:

19.07.2011 GB 201112370

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

07.09.2015

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106, Zona Industrial, C.P. 78395
San Luis Potosi, S.L.P., MX**

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW PAUL;
MCGUINNESS, CLAIRE ELIZABETH y
HODGSON, EMMA JANE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 544 938 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 1,1,1-trifluoropropano

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición que comprende 1,1,1-trifluoropropano.

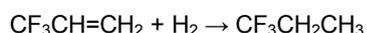
5 El 1,1,1-trifluoropropano se conoce también como HFA-263fb, HFC-263fb o simplemente 263fb. En lo sucesivo en este documento, a menos que se indique lo contrario, el 1,1,1-trifluoropropano se denominará 263fb. Los procedimientos conocidos para la preparación de 263fb sufren típicamente de desventajas tales como bajos rendimientos y/o el manejo de reactivos tóxicos y/o caros y/o el uso de condiciones extremas y/o la producción de subproductos tóxicos. Los procedimientos para la preparación de 263fb se han descrito en, por ejemplo, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 9, N° 4, 1947, páginas 944 - 947. En este trabajo, el 263fb se prepara mediante la hidroflocuación en fase líquida de 1,1,1-tricloropropano, 260fb, con un catalizador de antimonio. Sin embargo, este procedimiento es solamente de interés académico debido a la escasez de la alimentación del 260fb, los peligros implicados en el manejo de los reactivos y los bajos rendimientos asociados con el procedimiento. Además de abordar las desventajas de los procedimientos conocidos, sería deseable proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de 263fb que utilice solamente las materias primas fácilmente disponibles. La presente invención busca abordar una o más de estas cuestiones.

La preparación de 1,1,1-trifluoropropano (263fb) mediante la hidrogenación de 3,3,3-trifluoropropeno en presencia de níquel Raney se describe en *Journal of the Chemical Society*, 1952, páginas 2504 a 2513.

20 La enumeración o discusión de un documento previamente publicado en esta memoria descriptiva no debe necesariamente tomarse como un reconocimiento de que el documento es parte del estado de la técnica o es un conocimiento general común.

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una composición que comprende 263fb mediante el uso de 3,3,3 trifluoropropeno (1243zf) o 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano (253fb) como material de partida. Ambos materiales se producen comercialmente usando tecnología bien conocida. El 1243zf se usa como monómero y como un fluido de trabajo en, por ejemplo, refrigeración.

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de una composición que comprende 263fb mediante la hidrogenación de 1243zf.



30 En la presente invención la hidrogenación de 1243zf puede realizarse de forma discontinua o continua, preferentemente de forma continua. Puede utilizarse cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de desacoplamiento agitado vapor-líquido. Preferentemente, el aparato está fabricado de uno o más materiales que sean resistentes a la corrosión, por ejemplo, aceros inoxidables, Hastelloy® o Inconel®.

35 Los productos de la reacción de hidrogenación pueden someterse a una o más etapas de purificación. La purificación puede conseguirse, por ejemplo, mediante la separación del producto o productos deseados o reactivos mediante una o más etapas de destilación, de condensación o de separación de fases y/o mediante el lavado con agua o con base acuosa y el secado con, por ejemplo, tamices moleculares, zeolitas u otros desecantes. Cualquier cantidad de 1243zf sin reaccionar se puede reciclar al reactor en el que en última instancia será convertido a 263fb.

40 La reacción de hidrogenación convierte típicamente al menos aproximadamente el 50 % del 1243zf de partida en 263fb, preferentemente al menos aproximadamente el 75 %, por ejemplo aproximadamente el 90 %.

45 La reacción de hidrogenación 1243zf→263fb puede realizarse en fase líquida o de vapor, preferentemente en fase de vapor. En la fase de vapor puede utilizarse una temperatura de aproximadamente -40 a 150 °C, por ejemplo, de aproximadamente -25 a aproximadamente 100 °C. Pueden utilizarse temperaturas más bajas y más altas, pero a expensas de la velocidad y la selectividad, es decir, la relación entre producto deseado y subproductos. Las temperaturas preferidas para la hidrogenación en fase líquida son de aproximadamente 0 a aproximadamente 180 °C, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C.

50 Si la reacción se realiza en fase líquida puede utilizarse cualquier disolvente adecuado o la reacción puede realizarse en ausencia de disolvente, es decir, libre de disolventes. Por adecuado se entiende un disolvente en el que los reactantes se disuelven y, en el caso de los catalizadores homogéneos, el catalizador se disuelve. El disolvente debe ser estable a la hidrogenación y no debe reaccionar con los reactantes ni con los productos dentro de los intervalos que se indican de temperatura, presión etc. Si hay un disolvente presente, se prefiere que la reacción de hidrogenación se realice en ausencia de ciclohexano. Esto significa que preferentemente el disolvente no es ciclohexano o no comprende ciclohexano. Los disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes tales como metanol y otros disolventes adecuados incluyendo THF.

- La reacción de hidrogenación se realiza en presencia de 263fb. El 263fb puede estar presente como un diluyente en la reacción en fase gaseosa o en fase líquida. Por ejemplo, en fase gaseosa el 263fb puede utilizarse como un diluyente en combinación con nitrógeno o en lugar de nitrógeno. Por ejemplo, en fase líquida la reacción puede tener lugar en presencia de 263fb como disolvente solo o en combinación con otro disolvente, tal como los disolventes descritos anteriormente. Esto puede lograrse por cualquier medio conveniente. El 263fb se introduce en el recipiente o zona de reacción antes del inicio de la reacción. Pueden mezclarse uno o más de los materiales de partida con el 263fb antes del inicio de la reacción. Por ejemplo, el 263fb y el 1243zf pueden pre-mezclarse e introducirse en el recipiente o zona de reacción o el 1243zf puede introducirse en un recipiente o zona de reacción pre-cargada con el 263fb.
- Se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que la realización de la reacción de hidrogenación en presencia de 263fb puede dar como resultado un rendimiento mejorado de 263fb. El uso de 263fb puede ser ventajoso ya que evita la necesidad de introducir otras especies en la reacción de hidrogenación y, por lo tanto, puede evitar la necesidad de etapas de separación y recuperación del diluyente. Esto también puede reducir la probabilidad de posibles reacciones secundarias y, por lo tanto, mejorar la conversión de la alimentación en el producto deseado.
- La reacción de hidrogenación 1243zf→263fb puede realizarse a presión atmosférica, sub- o sobre-atmosférica, preferentemente a presión sobre-atmosférica. Por ejemplo, la hidrogenación puede realizarse a una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 4 MPa (a), tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 MPa (a) por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 MPa (a).
- La relación de hidrógeno:1243zf es adecuadamente de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 40:1, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1, por ejemplo de 1,5:1 a aproximadamente 5:1.
- Preferentemente, la reacción se realiza en ausencia de dióxido de carbono.
- Puede utilizarse cualquier catalizador de hidrogenación adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen aquellos que comprenden un metal de transición. Los catalizadores de hidrogenación de metal de transición preferidos incluyen aquellos que comprenden níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru) y mezclas de los mismos. Dichos catalizadores pueden estar soportados sobre, por ejemplo, alúmina, titanía, sílice, zirconia o fluoruros de los anteriores, fluoruro de calcio, sulfato de bario o de carbono o no soportado, por ejemplo Ni Raney y Pt producido por la reducción de, por ejemplo PtO₂. Los ejemplos de catalizadores adecuados para su uso en la presente invención incluyen Pt/alúmina, sulfato de Pd/bario, Pd/C, Pd y clorotris(trifenilfosfina)rodio (I). En un aspecto el catalizador no es Pd/C. En particular, en un aspecto el Pd/C no se utiliza como catalizador en una reacción en fase líquida. En un aspecto adicional de la presente invención el catalizador es platino soportado sobre alúmina (Pt/Al₂O₃) o clorotris(trifenilfosfina)rodio (I) (catalizador de Wilkinson) o catalizador de Adams, PtO₂, reducido *in situ* a platino metálico.
- En un aspecto preferido de la invención, el 1243zf se hidrogena en fase líquida en presencia de clorotris(trifenilfosfina)rodio (I) (catalizador de Wilkinson), en el que la reacción se realiza en presencia de 263fb, por ejemplo, el 263fb se utiliza como disolvente o la reacción se realiza en un disolvente que comprende 263fb.
- Cuando se opera de forma discontinua el catalizador de hidrogenación se utiliza típicamente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 30 % en peso en base al peso total de los materiales de partida, tal como de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 %. Cuando el Pt/Al₂O₃ se utiliza como catalizador, el Pt está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % en peso del catalizador, tal como de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 %.
- Para una operación continua debe haber una masa de catalizador suficiente para permitir la conversión comercialmente significativa a alcanzar a través de los tiempos de contacto del intervalo y las condiciones especificadas. Preferentemente, el catalizador es estable en presencia de HF.
- En fase de vapor el tiempo de contacto para el hidrógeno y el catalizador con el 1243zf es típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 segundos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 segundos.
- En fase líquida el tiempo de contacto para el hidrógeno y el catalizador con el 1243zf es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 180 minutos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos.
- La reacción de hidrogenación es exotérmica. Para controlar la exotermia que acompaña a la reacción, el catalizador puede diluirse en un soporte inerte tal como alúmina, carbono, etc. Adicionalmente la alimentación de 1243zf puede diluirse con un gas inerte, tal como nitrógeno, o preferentemente el 263fb producto.
- En un aspecto de la invención, el 1243zf se hidrogena en fase de vapor en presencia de 263fb y un catalizador de metal de transición seleccionado entre aquellos que comprenden níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru) y mezclas de los mismos, los catalizadores preferidos para esta reacción incluyen

catalizadores de Pt sobre alúmina.

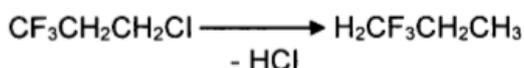
5 En otro aspecto el 1243zf se hidrogena en fase líquida en presencia de 263fb y un catalizador de metal de transición seleccionado entre aquellos que comprenden níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru) y mezclas de los mismos, los catalizadores preferidos para esta reacción incluyen el catalizador de Adam (óxido de Pt (IV)) o el catalizador de Wilkinson (RhCl(PPh₃)₃).

Los disolventes adecuados para su uso en esta reacción incluyen alcoholes tales como metanol o THF.

En otro aspecto el 1243zf se hidrogena en fase líquida en presencia de un catalizador de Pd tal como un catalizador de Pd sobre carbono en presencia de 263fb.

10 En otro aspecto de la preparación de 263fb el procedimiento comprende (i) proporcionar una mezcla de 263fb y 1243zf; y (ii) poner en contacto la mezcla con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Típicamente, un catalizador de metal de transición seleccionado entre aquellos que comprenden níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru) y mezclas de los mismos, los catalizadores preferidos para esta reacción incluyen catalizador de Adam (óxido de Pt (IV)) o el catalizador de Wilkinson (RhCl(PPh₃)₃).

15 La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de una composición que comprende 263fb mediante la deshidrocloración reductora de 253fb.



20 En la presente invención la deshidrocloración reductora de 253fb puede realizarse de forma discontinua o continua, preferentemente de forma continua. Se puede utilizar cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de desacoplamiento agitado vapor-líquido. Preferentemente, el aparato está fabricado de uno o más materiales que sean resistentes a la corrosión, por ejemplo, aceros inoxidables, Hastelloy® o Inconel®.

25 Los productos de la reacción de hidrogenación pueden someterse a una o más etapas de purificación. La purificación puede conseguirse, por ejemplo, mediante la separación del producto o productos deseados o reactivos mediante una o más etapas de destilación, de condensación o de separación de fases y/o mediante el lavado con agua o con base acuosa.

30 El producto de la reacción de deshidrocloración puede comprender tanto 1243zf y 263fb como HCl. Estos pueden separarse el uno del otro (por ejemplo, por destilación, lavado con agua y/o bases por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, etc.) antes de purificar el 263fb mediante cualquier procedimiento conocido tal como destilación. El 253fb sin reaccionar y cualquier producto de 1243zf pueden reciclarse al reactor donde serán convertidos en 263fb.

35 La reacción de deshidrocloración puede realizarse en fase líquida o de vapor, preferentemente en fase líquida. Puede utilizarse una temperatura de aproximadamente -25 a aproximadamente 300 °C. Las temperaturas preferidas para la deshidrocloración en fase líquida son de aproximadamente 0 a aproximadamente 180 °C, por ejemplo de aproximadamente 15 a aproximadamente 120 °C. Las temperaturas preferidas para vapor la deshidrocloración en fase de vapor son de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 °C, tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 °C, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 °C.

40 Si la reacción se realiza en fase líquida puede utilizarse cualquier disolvente adecuado o la reacción puede realizarse en ausencia de disolvente, es decir, libre de disolvente. Por adecuado se entiende un disolvente en el que los reactantes se disuelven y en el caso de los catalizadores homogéneos, el catalizador se disuelve. El disolvente debe ser estable a la hidrogenación y no debe reaccionar con ninguno de los reactantes o productos dentro de los intervalos que se indican de temperatura, presión etc. Los disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes tales como metanol y otros disolventes adecuados incluyendo THF.

45 La reacción de hidrogenación se realiza en presencia de 263fb. El 263fb puede estar presente como un diluyente en la reacción en fase gaseosa o en fase líquida. Por ejemplo, en fase gaseosa el 263fb puede utilizarse como un diluyente en combinación con nitrógeno o en lugar de nitrógeno. Por ejemplo, en fase líquida la reacción puede tener lugar en presencia de 263fb como disolvente solo o en combinación con otro disolvente, tal como los disolventes descritos anteriormente. Esto puede lograrse por cualquier medio conveniente. El 263fb se introduce en el recipiente o zona de reacción antes del inicio de la reacción. Pueden mezclarse uno o más de los materiales de partida con el 263fb antes del inicio de la reacción. Por ejemplo, el 263fb y el 253fb pueden pre-mezclarse e introducirse en el
50 recipiente o zona de reacción o el 253fb puede introducirse en un recipiente o zona de reacción pre-cargada con el 263fb.

Se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que la realización de la reacción de hidrogenación en presencia de 263fb puede dar como resultado un rendimiento mejorado de 263fb. El uso de 263fb puede ser ventajoso ya que

evita la necesidad de introducir otras especies en la reacción de hidrogenación y, por lo tanto, puede evitar la necesidad de etapas de separación y recuperación del diluyente. Esto también puede reducir la probabilidad de posibles reacciones secundarias y por lo tanto mejorar la conversión de la alimentación en el producto deseado.

5 La reacción de deshidrocloración puede realizarse a presión atmosférica, sub- o sobre-atmosférica, preferentemente a presión sobre-atmosférica. Por ejemplo, la deshidrocloración puede realizarse a una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 4 MPa (a), tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 MPa (a), por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 MPa (a).

10 La relación de hidrógeno:253fb es adecuadamente de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 40:1, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1, preferentemente de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 10:1, por ejemplo de 1,5:1 a aproximadamente 5:1.

15 Puede utilizarse cualquier catalizador de deshidrocloración adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen aquellos que comprenden un metal de transición. Los catalizadores de hidrogenación de metal de transición preferidos incluyen aquellos que comprenden níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), rutenio (Ru) y mezclas de los mismos. Dichos catalizadores pueden estar soportados sobre, por ejemplo, alúmina, óxido de titanía, sílice, zirconia o fluoruros de los anteriores, fluoruro de calcio, sulfato de bario o de carbono o no soportado, por ejemplo Ni Raney o Pt metal producido por la reducción de PtO_2 . Los ejemplos de catalizadores adecuados para su uso en la presente invención incluyen Pt/alúmina, sulfato de Pd/bario, Pd/C, Pd y clorotris(trifenilfosfina)rodio (I). En un aspecto de la presente invención el catalizador es platino soportado sobre alúmina (Pt/Al_2O_3) o clorotris(trifenilfosfina)rodio (I) (catalizador de Wilkinson) o catalizador de Adams, PtO_2 , reducido *in situ* a platino metálico.

20

En un aspecto preferido de la invención, el 253fb se deshidroclora en fase líquida en presencia de clorotris(trifenilfosfina)rodio (I) (catalizador de Wilkinson), en el que la reacción se realiza en presencia de 263fb, por ejemplo, el 263fb se utiliza como disolvente o la reacción se realiza en un disolvente que comprende el 263fb.

25 Cuando se opera de forma discontinua el catalizador de deshidrocloración se utiliza típicamente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 30 % en peso en base al peso total de los materiales de partida, tal como de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 %. Cuando el Pt/Al_2O_3 se utiliza como catalizador, el Pt está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % en peso del catalizador, tal como de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 %.

30 Para una operación continua debe haber una masa de catalizador suficiente para permitir la conversión comercialmente significativa a alcanzar a través de los tiempos de contacto del intervalo y las condiciones especificadas.

35 Preferentemente, el catalizador es estable en presencia de HF y HCl. En fase líquida el procedimiento puede realizarse preferentemente en presencia de una base con la que reaccionar y neutralizar cualquier producto ácido que se forme. Las bases adecuadas incluyen aminas, por ejemplo alquilaminas primarias tal como etilamina, alquilaminas secundarias tal como dietilamina, alquilaminas terciarias tal como trietilamina y arilaminas tal como piridina.

En la fase de vapor el tiempo de contacto para el hidrógeno y el catalizador con el 253fb es típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 segundos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 segundos.

40 En la fase líquida el tiempo de contacto para el hidrógeno y el catalizador con el 253fb es adecuadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 180 minutos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 minutos.

45 Otro procedimiento para efectuar la deshidrocloración es mediante la conversión de 253fb a 1243zf térmicamente o con una base (deshidrocloración mediada por base) para producir 1243zf y luego hidrogenar el 1243zf como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, la base es un hidróxido o una amida de metal (preferentemente un hidróxido o una amida de metal básico, por ejemplo un hidróxido o una amida de metal alcalino o alcalinotérreo).

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1

50 Se diluyeron 0,5 g de un catalizador de platino sobre alúmina al 1 % con 1,5 g de perlas de alúmina y se cargaron en un reactor tubular de Inconel. La masa de catalizador se secó en nitrógeno (90 ml/min) a 200 °C durante 90 minutos y luego se pre-trató con hidrógeno (5 ml/min) a 200 °C durante 60 minutos. El catalizador se enfrió a la temperatura de reacción deseada y se introdujo una mezcla de hidrógeno (5 ml/min) y nitrógeno (90 ml/min) a 0,1 MPa (g) en el reactor. El 243zf (5 ml/min) se introdujo en la corriente de hidrógeno/nitrógeno. Después se calentó el reactor y se

tomaron muestras de los gases de salida del reactor para el análisis por cromatografía de gases:

Experimento 1

Temperatura del reactor °C	26 % en moles	36 % en moles	45 % en moles	55 % en moles	65 % en moles
1243zf	9,38	5,88	4,71	2,61	1,17
263fb	90,62	94,12	95,29	97,39	98,83

Experimento 2

Temperatura del reactor °C	26 % en moles	36 % en moles	45 % en moles	55 % en moles	65 % en moles
1243zf	7,84	5,61	3,67	2,58	1,38
263fb	92,16	94,39	96,33	97,42	98,62

5

Ejemplo de Referencia 2

Se realizó el experimento como se detalla en el ejemplo 1, excepto que la temperatura era de 40 °C y el flujo de diluyente de nitrógeno se redujo de manera constante:

N ₂ (ml/min)	90	70	50	40	30	20	10	5
ROG 1243zf	3,4	3,1	2,3	1,6	1,5	0,6	0,4	0,3
ROG 263fb	96,6	96,9	97,7	98,4	98,5	99,4	99,6	99,7

10 **Ejemplo 3**

El experimento se realizó como se detalla en el ejemplo 2 excepto que se utilizó el 263fb como diluyente en lugar del nitrógeno:

263fb (ml/min)	90	70	50	40	30	20	10	5
ROG 1243zf	1,2	0,9	1,0	0,5	1,3	0,6	0,2	0,2
ROG 263fb	98,8	99,1	99,0	99,5	98,7	99,4	99,8	99,8

Ejemplo de referencia 4

15 Se cargaron 2,0 g de un catalizador de platino sobre alúmina al 1 % en un reactor tubular de Inconel. La masa de catalizador se secó en nitrógeno (90 ml/min) a 200 °C durante 90 minutos y luego se pre-trató con hidrógeno (5 °ml/min) a 200 °C durante 60 minutos. Después el catalizador se mantuvo a 200 °C y se introdujo una mezcla de hidrógeno (5 ml/min) y nitrógeno (60 ml/min) a 0,1 MPa (g) en el reactor. El 253fb (5 ml/min) se introdujo en la corriente de hidrógeno/nitrógeno. Se tomaron muestras de los gases de salida del reactor para el análisis por cromatografía de gases: 253fb: 84 % en moles, 263fb: 14,1 % en moles, 1243zf: 0,98 % en moles.

20

Ejemplo de referencia 5

Hydrogenación en fase líquida de 1243zf a 263fb utilizando catalizador de Adam

25 Se cargaron 0,02 g de óxido de platino (IV) (catalizador de Adam) y metanol (10 ml) en una base de reactor de 50 ml y se selló antes de purgar con N₂ gas. El contenido del reactor se agitó a 1000 rpm y se calentó a 30 °C. Después de ventilar el N₂, el 1243zf (2,158 g) se introdujo en el reactor seguido por H₂ (150 ml a 0,55 MPa (g)) y se inició la reacción. El progreso de la reacción se monitorizó mediante espectroscopía de FTIR. La FTIR mostró que el 1243zf se había hidrogenado después de 35 minutos. El contenido del reactor se recuperó y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de 1243zf a 263fb fue superior al 99 %.

Ejemplo de Referencia 6

30 Hydrogenación en fase líquida de 1243zf a 263fb utilizando catalizador de Wilkinson

35 Se cargaron 0,05 g de catalizador de Wilkinson (RhCl(PPh₃)₃) y THF (10 ml) en una base de reactor 50 ml y se selló antes de purgar con N₂ gas. El contenido del reactor se agitó a 1000 rpm y se mantuvo a 25 °C. Después de ventilar el N₂, el 1243zf (2,531 g) se introdujo en el reactor seguido por H₂ (150 ml a 0,65 MPa (g)) y se inició la reacción. El progreso de la reacción se monitorizó mediante espectroscopía de FTIR. La FTIR mostró la hidrogenación completa del 1243zf a las 4 horas 20 minutos. El contenido del reactor se recuperó y se analizó por cromatografía de gases. La conversión de 1243zf a 263fb fue superior al 93 %.

Ejemplo de Referencia 7

5 Se cargaron 0,4 g de un catalizador de paladio sobre de carbono al 10 % en peso y THF (10 ml) en una base de reactor de 50 ml, y se selló, antes de purgar con N₂ gas. El reactor se calentó a 50 °C y el contenido se agitó a 500 rpm. Después de ventilar el N₂, el 1243zf (2,159 g) se introdujo en el reactor. Después se introdujo el H₂ (150 ml a 0,6 MPa (g)) en el reactor y se inició la reacción. El progreso de la reacción se monitorizó mediante espectroscopía de FTIR. A los 7 minutos el H₂ se había consumido como se observó por una pérdida de presión y el FTIR mostró que cierta cantidad de 1243zf, pero no todo, se había hidrogenado. Se introdujo H₂ (0,4 MPa (g)) adicional en el reactor. A los 10 minutos más, el H₂ adicional se había consumido. El contenido del reactor se recuperó y se analizó por cromatografía de gases: 77,6 % de 263fb y 22,4 % de 1243zf.

10 Ejemplo 8

15 Se cargaron 0,4 g de un catalizador de paladio sobre carbono al 10 % en peso en una base de reactor, y se selló, antes de purgar con N₂ gas. Después de ventilar el N₂, se introdujo una mezcla de 1243zf (2,24 g) y 263fb (24,62 g) en el reactor. Se introdujo H₂ (150 ml a 0,65 MPa (g)) en el reactor y se calentó a 50 °C y el contenido se agitó a 300 rpm. El progreso de la reacción se monitorizó mediante espectroscopía de FTIR. Después de 1 hora se detuvo el experimento y la mezcla de reacción se recuperó para el análisis: 99,63 % de 263fb y 0,21 % de 1243zf.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de la preparación de una composición que comprende 1,1,1-trifluoropropano (263fb) que comprende la reacción de 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) o 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano (253fb) con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado y en presencia de 263fb para producir 1,1,1-trifluoropropano (263fb), en el que el 263fb se introduce en el recipiente o zona de reacción en la que se realiza la reacción antes del inicio de la reacción.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que se realiza en fase de vapor.
- 10 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende (i) proporcionar una mezcla de 263fb y 1243zf; y (ii) poner en contacto la mezcla de (i) con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente -25 a aproximadamente 300 °C y una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 40 barías.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción se realiza en fase de vapor a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 °C, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 °C, más preferentemente de aproximadamente 50 a 150 °C.
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la reacción del 1243zf con hidrógeno, en el que la relación hidrógeno:1243zf es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1.
- 20 7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la reacción del 253fb con hidrógeno, en el que la relación hidrógeno:253fb es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador comprende un metal de transición soportado o no soportado seleccionado entre Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru y mezclas de los mismos.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el catalizador está soportado sobre alúmina, titania, sílice, zirconia (o fluoruros de los anteriores), fluoruro de calcio, sulfato de carbono y/o bario.
- 25 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el catalizador es platino soportado sobre alúmina (Pt/Al₂O₃) o clorotris(trifenilfosfina)rodio (I).
11. Un procedimiento en fase líquida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3, 4 y 6 a 10 en el que el catalizador es clorotris(trifenilfosfina)rodio (I) (catalizador de Wilkinson) y que se realiza en un disolvente que comprende 263fb.