

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 807**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009 E 09746081 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2297073**

54 Título: **Procedimiento de preparación de 2,3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

15.05.2008 GB 0808836

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

08.02.2016

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:

**SMITH, JOHN, WILLIAM;
MCGUINNESS, CLAIRE;
SHARRATT, ANDREW, PAUL y
TAYLOR, ANDREW, MARK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 558 807 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 2,3,3,3-trifluoropropeno

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

5 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también es conocido como HFO-123yf, HFC-1234yf o, simplemente, 1234yf. En lo sucesivo, a menos que se indique lo contrario, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se denominará 1234yf. Los procedimientos conocidos para preparar el 1234yf generalmente presentan desventajas, tales como bajos rendimientos y/o manipulación de reactivos tóxicos y/o caros y/o el uso de condiciones extremas y/o la producción de subproductos tóxicos.

10 Los procedimientos para la preparación de 1234yf se han descrito, por ejemplo, en Journal Fluorine Chemistry (82), 1997, 171-174. En este artículo, el 1234yf se prepara haciendo reaccionar tetrafluoruro de azufre con trifluoroacetilacetona. Sin embargo, este procedimiento solo tiene un interés académico, debido a los peligros implicados en la manipulación de los reactivos y su coste.

15 Otro procedimiento para la preparación de 1234yf se ha descrito en el documento US-2931840. En este caso, la pirólisis de clorofluorocarbonos C1 con o sin tetrafluoroetileno pretende crear 1234yf. Sin embargo, los rendimientos descritos son muy bajos y, de nuevo, es necesario manipular productos químicos peligrosos en condiciones extremas. También se espera que dicho procedimiento produzca una diversidad de subproductos muy tóxicos.

Knunyants *et al.*, Bulletin of The Academy of Sciences USSR, Division of Chemical Sciences, 1 de enero de 1960, páginas 1312-1317, describen la conversión de HFP (1216) en 1234yf a través de 236ea, 1225ye y 245eb en cuatro etapas discretas.

20 Además de solucionar las desventajas de los procedimientos conocidos, sería deseable proporcionar un procedimiento nuevo para la preparación de 1234yf que emplee solo materias primas fácilmente disponibles.

El listado o análisis de cualquier documento previamente publicado en esta memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente como un reconocimiento de que el documento sea parte del estado de la técnica ni que sea de conocimiento general.

25 La presente invención está dirigida a las deficiencias de los procedimientos conocidos para preparar 1234yf proporcionando un procedimiento para la preparación de 1234yf, que comprende (a) poner en contacto 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 1216 o HFP) con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación para producir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 236ea); (b) deshidrofluorar 236ea para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 1225ye); (c) poner en contacto 1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 245eb); y (d) deshidrofluorar 245eb para producir 1234yf, en el que las etapas (a) y (c) se realizan simultáneamente en el mismo reactor. A menos que se indique lo contrario, esto se denomina en lo sucesivo en la presente memoria el procedimiento de la invención.

35 El 1225ye existe en forma de los isómeros geométricos *E*-1225ye y *Z*-1225ye. A menos que se indique lo contrario, tal como se emplea en la presente memoria, 1225ye se refiere a una mezcla de los isómeros geométricos.

40 Cada una de las etapas (a) a (d) puede realizarse de modo discontinuo o continuo (preferiblemente continuo), empleando cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación de vapor-líquido agitado. Preferiblemente, el aparato está fabricado con uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hastelloy® o Inconel®.

En cualquiera de los aspectos del procedimiento de la invención descrito en la presente memoria, los productos de la etapa (a), (b), (c) y/o (d) pueden someterse a una etapa de purificación. La purificación puede lograrse, por ejemplo, mediante la separación del producto o productos desados o reactivos mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases y/o lavando con agua o una base acuosa.

45 El procedimiento de la invención puede realizarse utilizando una diversidad de topologías de reactores adecuadas. Por ejemplo, en una alternativa que no forma parte de la invención reivindicada, el procedimiento puede realizarse de modo continuo, y las etapas (a), (b), (c) y/o (d) se realizan secuencialmente en este orden. En este procedimiento semicontinuo, HFP se convierte en 236ea en el reactor de hidrogenación, y 236ea se convierte en 1225ye en el reactor de deshidrofluoración. Ambas reacciones, las etapas (a) y (b), se realizan durante un periodo de tiempo definido, generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 horas, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 horas, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 horas. El 1225ye producido se conserva en un tanque de tampón antes de emplear los mismos reactores de hidrogenación y

deshidrofluoración para convertir 1225ye en 245eb, y 245eb en 1234yf, respectivamente. De nuevo, estas reacciones, las etapas (c) y (d), se realizan durante un periodo de tiempo definido, generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 horas, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 horas, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 horas.

5 Las etapas (a) y (c) del procedimiento de la invención se realizan simultáneamente en el mismo reactor. Se sabe que la hidrogenación de fluoro-olefinas, tales como HFP y 1225ye, es muy exotérmica. Se cree que puede controlarse la naturaleza exotérmica de las reacciones combinando las reacciones de hidrogenación, aprovechando los diferentes calores de reacción y capacidades caloríficas de los productos. Esto presenta las ventajas de un menor coste monetario y una mayor eficacia para el procedimiento de la invención.

10 El producto de la reacción en la que las etapas (a) y (c) se realizan simultáneamente en el mismo reactor comprende 236ea y 245eb. Estos pueden separarse (por ejemplo, mediante destilación) antes de introducirse en reactores de deshidrofluoración separados para realizar las etapas (b) y (d).

15 Como alternativa, después de cualquier etapa o etapas de purificación opcionales para eliminar los subproductos no deseados (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ (254eb) y/o H_2), puede introducirse una corriente combinada de 236ea y 245eb en un único reactor. Así, las etapas de deshidrofluoración (b) y (d) pueden realizarse simultáneamente en el mismo reactor. Se cree que esto tiene las ventajas de un menor coste monetario y una mayor eficacia para el procedimiento de la invención. Por supuesto, pueden introducirse alimentaciones separadas de 236ea y 245eb procedentes de diferentes reactores de hidrogenación en un único reactor de deshidrofluoración, en el que las etapas (b) y (d) se realizan simultáneamente.

20 En otra realización, las reacciones de hidrogenación exotérmicas de la etapa (a) y/o (c), en particular la etapa (a), pueden controlarse mediante el uso de una corriente de gas diluyente. Para evitar dudas, puede utilizarse una corriente de gas diluyente para las etapas (a) y (c) combinadas. La corriente de gas diluyente puede ser un gas, tal como nitrógeno o 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a), un exceso de una o más cargas de alimentación (por ejemplo, HFP y/o 1225ye), o uno o ambos productos procedentes de las etapas (a) y (c), 245eb o 236ea.

25 La siguiente descripción de las condiciones preferidas, catalizadores, etc., para las etapas (a) y (c) es aplicable a todas las topologías de reactores (por ejemplo, las descritas anteriormente) que pueden utilizarse para realizar el procedimiento de la invención.

30 Las reacciones de hidrogenación en las etapas (a) y (c) pueden realizarse en fase líquida o de vapor, preferiblemente en la fase de vapor. Puede utilizarse una temperatura de aproximadamente -50 a aproximadamente 275 °C para las etapas (a) y (c). Las temperaturas preferidas para la hidrogenación en fase líquida son de aproximadamente -50 a aproximadamente 50 °C, por ejemplo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 °C. Las temperaturas preferidas para la hidrogenación de la fase de vapor son de aproximadamente 0 a aproximadamente 250 °C, tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C.

35 Las etapas (a) y (c) puede realizarse en presencia de un disolvente aprótico polar fluorado, en particular cuando se realizan en fase líquida. Los disolventes adecuados incluyen HFC (por ejemplo, 134a) y PFC (por ejemplo, perfluorodecalina).

40 Las reacciones de hidrogenación en las etapas (a) y (c) pueden realizarse a presión atmosférica, sub- o superatmosférica, preferiblemente a presión superatmosférica. Por ejemplo, la hidrogenación puede realizarse en una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 40 bar, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 bar, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 bar.

La proporción de hidrógeno:1216 en la etapa (a) y de hidrógeno:1225ye en la etapa (c) es, de modo adecuado, de aproximadamente $0,1:1$ a aproximadamente $40:1$, tal como de aproximadamente $1:1$ a aproximadamente $20:1$, preferiblemente de aproximadamente $1,1:1$ a aproximadamente $10:1$, por ejemplo, de $1,5:1$ a aproximadamente $5:1$.

45 Puede utilizarse cualquier catalizador de la hidrogenación adecuado en las etapas (a) y (c), que incluyen catalizadores que comprenden un metal de transición. Los catalizadores de la hidrogenación de metal de transición preferidos incluyen los que comprenden Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru y sus mezclas. Estos catalizadores pueden estar sobre un soporte (por ejemplo, sobre óxido de aluminio, óxido de titanio, sílice, óxido de circonio (o sus fluoruros), fluoruro de calcio, carbono o sulfato de bario) o no tener soporte (por ejemplo, esponja de paladio o Ni-Raney). El paladio con un soporte de carbono (Pd/C) es actualmente un catalizador de la hidrogenación preferido para las etapas (a) y (c).

El catalizador de la hidrogenación generalmente se emplea en una cantidad de aproximadamente $0,01$ a aproximadamente 30% en peso, en base al peso total de los componentes que conforman las etapas (a) y (c), tal

como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10%. Cuando se emplea Pd/C como catalizador, el Pd está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso del catalizador, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5%.

5 El tiempo de contacto para el hidrógeno y el catalizador con 1216 y 1225ye en las etapas (a) y (c) es, de forma adecuada, de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 segundos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 segundos.

La siguiente descripción de las condiciones, reactivos, catalizadores, etc., preferidos para las etapas (b) y (c) es aplicable a todas las topologías de reactores (por ejemplo, las descritas anteriormente) que pueden utilizarse para realizar el procedimiento de la invención.

10 Las etapas (b) y (d) del procedimiento de la invención pueden realizarse bajo cualquier condición de reacción adecuada que sea eficaz para deshidrofluorar 236ea para producir 1225ye y/o 245eb para producir 1234yf. La deshidrofluoración puede realizarse en fase de vapor o líquida, y a una temperatura de aproximadamente -70 a aproximadamente 1000 °C (por ejemplo, de aproximadamente 0 a aproximadamente 400 °C). El procedimiento puede realizarse a presión atmosférica, sub- o superatmosférica, preferiblemente a presión superatmosférica, preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bar.

15 La deshidrofluoración puede ser inducida térmicamente, puede estar mediada por bases y/o puede ser catalizada por cualquier catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores basados en metales y carbono, tales como los que comprenden carbono activado, metales del grupo principal (por ejemplo, catalizadores basados en óxido de aluminio) y metales de transición, tales como catalizadores basados en óxido de cromo (por ejemplo, cinc/óxido de cromo) o catalizadores basados en níquel (por ejemplo, malla de níquel).

20 Un procedimiento preferido para realizar la deshidrofluoración en las etapas (b) y (d) es poner en contacto 236ea y 245eb con un catalizador basado en óxido de cromo, tal como se describe en los documentos EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-957074, WO 98/10862 y WO 2006/106353 (por ejemplo, catalizadores de cinc/óxido de cromo).

25 La expresión "catalizador de cinc/óxido de cromo" significa cualquier catalizador que comprende cromo o un compuesto de cromo y cinc o un compuesto de cinc. Generalmente, el cromo o compuesto de cromo presente en los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención es un óxido, oxifluoruro o fluoruro de cromo, tal como óxido de cromo.

30 La cantidad total de cinc o compuesto de cinc presente en los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención generalmente es de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 25%, preferiblemente de 0,1% a aproximadamente 25%, de forma conveniente de 0,01% a 6% de cinc, y en algunas realizaciones preferiblemente de 0,5% en peso a aproximadamente 25% en peso del catalizador, preferiblemente de aproximadamente 1 a 10% en peso del catalizador, más preferiblemente de aproximadamente 2 a 8% en peso del catalizador, por ejemplo, de aproximadamente 4 a 6% en peso del catalizador. En otras realizaciones, el catalizador comprende, de forma conveniente, de 0,01% a 1%, más preferiblemente de 0,05% a 0,5% de cinc.

35 La cantidad preferida depende de una serie de factores, tales como la naturaleza del cromo o compuesto de cromo y/o cinc o compuesto de cinc y/o la manera en la que se fabrica el catalizador. Estos factores se describen con más detalle a continuación en la presente memoria.

Debe entenderse que la cantidad de cinc o de compuesto de cinc indicada en la presente memoria se refiere a la cantidad de cinc elemental, tanto si está presente como cinc elemental como en forma de un compuesto de cinc.

40 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo utilizados en la invención pueden incluir otro metal o uno de sus compuestos. Generalmente, el otro metal es un metal divalente o trivalente, preferiblemente seleccionado de níquel, magnesio, aluminio y sus mezclas. Generalmente, el otro metal está presente en una cantidad de 0,01% en peso a aproximadamente 25% en peso del catalizador, preferiblemente de aproximadamente 0,01 a 10% en peso del catalizador. Otras realizaciones pueden comprender al menos aproximadamente 0,5% en peso o al menos aproximadamente 1% en peso del otro metal.

45 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo utilizados en la invención pueden ser amorfos. Esto significa que no es necesario que el catalizador muestra unas características cristalinas sustanciales cuando se analice, por ejemplo, mediante difracción de rayos X.

50 Como alternativa, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Esto significa que de 0,1 a 50% en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/u uno u más compuestos cristalinos de cinc. Si se emplea un catalizador parcialmente cristalino, este preferiblemente contiene de 0,2 a 25% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 10% en peso, aún más preferiblemente de 0,4 a 5% en peso del catalizador en forma de

uno o más compuestos cristalinos de cromo y/u uno o más compuestos cristalinos de cinc.

Durante el uso de una reacción de deshidrofluoración, el grado de cristalinidad puede cambiar. Así, es posible que un catalizador de la invención tenga un grado de cristalinidad según se definió anteriormente antes de su uso en una reacción de deshidrofluoración y que tenga un grado de cristalinidad no incluido en estos intervalos durante o después de su uso en una reacción de deshidrofluoración.

El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención puede ser determinado por medio de cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. Los métodos adecuados incluyen las técnicas de difracción de rayos X (XRD). Cuando se emplea la difracción de rayos X, puede determinarse la cantidad de material cristalino, tal como la cantidad de óxido de cromo cristalino, haciendo referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (por ejemplo, el grafito utilizado para producir los gránulos del catalizador), o más preferiblemente mediante una comparación de la intensidad de los patrones de XRD de materiales de muestra con materiales de referencia preparados a partir de patrones adecuados reconocidos internacionalmente, por ejemplo, los materiales de referencia de NIST (National Institute of Standards and Technology).

Los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención generalmente tienen un área superficial de al menos 50 m²/g y preferiblemente de 70 a 250 m²/g, y lo más preferiblemente de 100 a 200 m²/g, antes de someterse a un pretratamiento con una especie que contenga fluoruro, tal como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pretratamiento, que se describe con más detalle en la presente memoria a continuación, al menos algunos de los átomos de oxígeno en el catalizador son sustituidos por átomos de flúor.

Los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención generalmente tienen un equilibrio ventajoso entre los niveles de actividad y selectividad. Preferiblemente, también tienen un grado de robustez química que significa que tienen una vida de trabajo relativamente larga. Los catalizadores de la invención preferiblemente también tienen una resistencia mecánica que permite una manipulación relativamente fácil, por ejemplo, pueden cargarse en reactores o descargarse de reactores utilizando técnicas conocidas.

Los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención pueden proporcionarse en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, pueden proporcionarse en forma de gránulos o granza con un tamaño apropiado para su uso en un lecho fijo o en un lecho fluidizado. Los catalizadores pueden tener o no un soporte. Si el catalizador tiene un soporte, los soportes adecuados incluyen AlF₃, óxido de aluminio fluorado, o carbono activado.

Los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención incluyen las formas potenciadas de estos catalizadores, que incluyen los que contienen una acidez y/o basicidad de Brønsted y/o Lewis potenciada.

Los catalizadores amorfos que pueden utilizarse en la presente invención pueden obtenerse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica para producir catalizadores amorfos con base de óxido de cromo. Los procedimientos adecuados incluyen la coprecipitación de disoluciones de cinc y nitratos de cromo tras la adición de hidróxido de amonio. Como alternativa, puede utilizarse la impregnación sobre una superficie del cinc o uno de sus compuestos sobre un catalizador de óxido de cromo amorfo.

Otros procedimientos para preparar los catalizadores de cinc/óxido de cromo amorfos incluyen, por ejemplo, la reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo, un cromiato, dicromiato, en particular dicromiato de amonio, para producir cromo (III), mediante cinc metálico, seguido de una coprecipitación y un lavado; o la mezcla de los compuestos sólidos del compuesto de cromo (VI) y el compuesto de cinc, por ejemplo, acetato de cinc u oxalato de cinc, y el calentamiento de la mezcla a alta temperatura para que se produzca la reducción del compuesto de cromo (VI) al óxido de cromo (III) y la oxidación del compuesto de cinc para producir óxido de cinc.

El cinc puede introducirse en el interior y/o sobre el catalizador de óxido de cromo amorfo en forma de un compuesto, por ejemplo, un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido, dependiendo al menos hasta cierto punto de la técnica de preparación del catalizador empleada. En el caso en que la preparación del catalizador amorfo sea mediante impregnación de un óxido de cromo, un óxido de cromo halogenado o un oxihaluro de cromo, el compuesto preferiblemente es una sal hidrosoluble, por ejemplo, un haluro, nitrato o carbonato, y se emplea como una suspensión o disolución acuosa. Como alternativa, los hidróxidos de cinc y cromo pueden coprecipitarse (por ejemplo, mediante el uso de una base, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio) y después convertirse en los óxidos para preparar el catalizador amorfo. El mezclado y la trituración de un compuesto de cinc insoluble con el catalizador de óxido de cromo básico proporciona otro procedimiento de preparación del precursor del catalizador amorfo. Un procedimiento para fabricar un catalizador amorfo basado en un oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto de cinc a un haluro de cromo hidratado.

La cantidad de cinc o de compuesto de cinc introducido en el precursor del catalizador amorfo depende del procedimiento de preparación empleado. Se cree que el catalizador de trabajo tiene una superficie que contiene

5 cationes de cinc localizados en un látice que contiene cromo, por ejemplo, óxido de cromo, oxihaluro o un látice de haluro. Así, la cantidad de cinc o de compuesto de cinc necesario generalmente es menor para los catalizadores fabricados mediante impregnación que para los catalizadores fabricados por medio de otros procedimientos, tales como coprecipitación, que también contienen cinc o un compuesto de cinc en localizaciones que no están sobre la superficie.

Cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente, u otros procedimientos, puede emplearse para la preparación de los catalizadores amorfos que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención.

10 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo descritos en la presente memoria generalmente se estabilizan mediante un tratamiento con calor antes del uso, de modo que sean estables bajo las condiciones ambientales a las que están expuestos durante el uso. Esta estabilización a menudo es un procedimiento en dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se estabiliza mediante un tratamiento con calor en nitrógeno o un entorno de nitrógeno. En la técnica, esta etapa a menudo se denomina "calcinación". Después los catalizadores de la fluoración generalmente se estabilizan frente al fluoruro de hidrógeno mediante un tratamiento con calor en fluoruro de hidrógeno. Esta etapa se denomina a menudo "prefluoración".

15 Mediante el control cuidadoso de las condiciones bajo las cuales se realizan estas dos etapas de tratamiento con calor se puede inducir la cristalinidad en el catalizador en un grado controlado.

20 Por ejemplo, un catalizador amorfo puede tratarse con calor a una temperatura de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 °C, preferiblemente de aproximadamente 400 a 600 °C, más preferiblemente de 500 a 590 °C, por ejemplo, 520, 540, 560 o 580 °C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, por ejemplo, de aproximadamente 4 horas, en una atmósfera adecuada. Las atmósferas adecuadas bajo las cuales puede realizarse este tratamiento con calor incluyen una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tenga un nivel de oxígeno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en v/v en nitrógeno. También pueden utilizarse otros entornos oxidantes. Por ejemplo, los entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a los que contienen una fuente de nitrato, CrO₃ u O₂ (por ejemplo, aire). Esta etapa de tratamiento con calor puede realizarse además o en lugar de la etapa de calcinación que generalmente se emplea en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos.

30 Las condiciones para la etapa de prefluoración pueden seleccionarse de modo que induzcan un cambio en la cristalinidad del catalizador o de modo que no induzcan este cambio. Los presentes inventores han descubierto que el tratamiento con calor del precursor del catalizador a una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 °C, preferiblemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C, a presión atmosférica o superatmosférica durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas en presencia de flururo de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas, tal como aire, puede producir un catalizador en el que la cristalinidad es como se definió anteriormente, por ejemplo, de 0,1 a 8,0% en peso del catalizador (generalmente de 0,1 a menos de 8,0% en peso del catalizador), y está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de al menos otro metal.

40 Los expertos en la técnica apreciarán que variando las condiciones descritas anteriormente, tal como variando la temperatura y/o el tiempo y/o la atmósfera bajo la cual se realiza el tratamiento, se puede variar el grado de cristalinidad del catalizador. Generalmente, por ejemplo, pueden prepararse catalizadores con grados de cristalinidad más altos (por ejemplo, de 8 a 50% en peso del catalizador) aumentando la temperatura y/o aumentando el tiempo de calcinación y/o aumentando la naturaleza oxidante de la atmósfera bajo la cual se está realizando el pretratamiento del catalizador.

45 La variación en la cristalinidad del catalizador como una función de la temperatura, el tiempo y la atmósfera de la calcinación se ilustra en la siguiente tabla, que muestra una serie de experimentos en los que 8 g de muestras de un catalizador de cinc al 6%/óxido de cromo se sometieron a una calcinación a través de una gama de condiciones y se determina el nivel de cristalinidad inducida mediante difracción de rayos X.

Tiempo de calcinación (t, hr)	Temperatura de calcinación (T, °C)	Atmósfera de nitrógeno:aire (D, v/v)	% contenido en Cr ₂ O ₃ cristalino
4	400,0	15	1
4	400,0	15	1
2	450,0	20	9
6	350,0	20	0

ES 2 558 807 T3

2	450,0	10	18
2	350,0	10	0
6	450,0	20	20
6	350,0	10	0
6	450,0	10	30
4	400,0	15	1
2	350,0	20	0

El tratamiento de prefluoración generalmente tiene el efecto de disminuir el área superficial del catalizador, Después del tratamiento de perfluoración, los catalizadores de la invención generalmente presentan un área superficial de 20 a 200 m²/g, tal como de 50 a 150 mg²/g, por ejemplo, menor que aproximadamente 100 m²/g.

- 5 Cuando está en uso, el catalizador de cinc/óxido de cromo puede regenerarse o reactivarse periódicamente calentando el aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire puede utilizarse como una mezcla con un gas inerte, tal como nitrógeno, o con fluoruro de hidrógeno, que emerge caliente del procedimiento de tratamiento del catalizador y puede utilizarse directamente en los procedimientos de fluoración que emplean el catalizador reactivado.
- 10 Cualquier catalizador empleado en las etapas (b) y (d) puede usarse en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50% en peso, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30%, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20%, en base al peso de los compuestos orgánicos (por ejemplo, 236ea y/o 245eb).
- 15 La deshidrofluoración catalizada (con un metal o con carbono) de 236ea y 245eb generalmente se realiza a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 400 °C. Por ejemplo, cuando se realiza en presencia de un catalizador con base de óxido de cromo (por ejemplo, un catalizador de cinc/óxido de cromo), las etapas (b) y (d) preferiblemente se realizan a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 360 °C, tal como de aproximadamente 240 a aproximadamente 340 °C.
- 20 Las etapas (b) y (c) preferiblemente se realizan a una presión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 bar o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 bar, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 bar (por ejemplo, de 1 a 5 bar).
- El tiempo de contacto para 236ea y 245eb con el catalizador en la deshidrofluoración catalizada en las etapas (b) y (d) es, de forma adecuada, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 segundos, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 400 segundos.
- 25 Las etapas de deshidrofluoración (b) y (d) de la invención pueden realizarse en presencia de fluoruro de hidrógeno (HF). Por ejemplo, puede estar presente el HF formado por la deshidrofluoración de 236ea y/o 245eb y/o puede estar presente HF de una alimentación distinta. En ciertas realizaciones, puede resultar deseable emplear una cierta cantidad de HF para evitar y/o retrasar la descomposición excesiva de la alimentación de productos orgánicos y/o el cocido del catalizador en las etapas (b) y (d). Como alternativa, las etapas (b) y (d) pueden realizarse en ausencia de HF y/o el HF puede retirarse del reactor para ayudar a conducir la reacción o reacciones de deshidrofluoración.
- 30 Cuando HF está presente en la etapa (b) y (d), la proporción molar de HF:productos orgánicos (por ejemplo, 236ea y/o 245eb) preferiblemente es de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 50:1, tal como de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 40:1, por ejemplo, de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:1 (por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 10:1).
- 35 Otro procedimiento preferido para realizar la deshidrofluoración en las etapas (b) y (d) es poner en contacto 236ea y/o 245eb con una base (dehidrofluoración mediada por bases). Preferiblemente, la base es una amida o hidróxido de un metal (preferiblemente una amida o hidróxido de un metal básico, por ejemplo, una amida o hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo).
- 40 A menos que se indique lo contrario, tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "hidróxido de un metal alcalino" se refiere a un compuesto o una mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. De modo similar, la expresión "amida de un

metal alcalino” se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de amida de litio, amida de sodio, amida de potasio, amida de rubidio y amida de cesio.

A menos que se indique lo contrario, tal como se emplea en la presente memoria, la expresión “hidróxido de un metal alcalinotérreo” se refiere a un compuesto o una mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de berilio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. De modo similar, la expresión “amida de un metal alcalinotérreo” se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de amida de berilio, amida de magnesio, amida de calcio, amida de estroncio y amida de bario.

Generalmente, el procedimiento de deshidrofluoración mediada por bases de las etapas (b) y (d) se realiza a una temperatura de aproximadamente -50 a aproximadamente 300 °C. Preferiblemente, el procedimiento se realiza a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 °C, por ejemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 °C. La deshidrofluoración mediada por bases puede realizarse a una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bar.

El tiempo de reacción para el procedimiento de deshidrofluoración mediada por bases puede variar a través de un amplio intervalo. Sin embargo, el tiempo de reacción generalmente se encontrará en la región de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas.

Por supuesto, los expertos en la técnica apreciarán que las condiciones preferidas (por ejemplo, temperatura, presión y tiempo de reacción) para realizar la deshidrofluoración mediada por bases puede variar dependiendo de una serie de factores, tales como la naturaleza de la base que se está empleando y/o la presencia de un catalizador, etc.

El procedimiento de deshidrofluoración mediada por bases de las etapas (b) y (d) puede realizarse en presencia o en ausencia de un disolvente. Si no se emplea un disolvente, 236ea y/o 245eb pueden hacerse pasar por el interior o sobre una base fundida o una base caliente, por ejemplo, en un reactor tubular. Si se emplea un disolvente, en algunas realizaciones el disolvente preferido es el agua, aunque pueden utilizarse muchos otros disolventes. En algunas realizaciones, pueden preferirse disolventes tales como alcoholes (por ejemplo, propan-1-ol), dioles (por ejemplo, etilenglicol) y polioles, tales como polietilenglicol (por ejemplo, PEG200 o PEG300). Estos disolventes pueden emplearse solos o en combinación. En otras realizaciones, pueden preferirse disolventes de la clase conocida como disolventes apróticos polares. Los ejemplos de dichos disolventes apróticos polares incluyen diglima, sulfolano, dimetilformamida (DMF), dioxano, acetonitrilo, hexametilfosforamida (HMPA), sulfóxido de dimetilo (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP). El punto de ebullición del disolvente preferiblemente debe ser tal que no genere una presión excesiva bajo las condiciones de reacción.

Una base preferida es un hidróxido de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, más preferiblemente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y lo más preferiblemente hidróxido de potasio.

Otra base preferida es un hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, más preferiblemente hidróxido de calcio.

La base generalmente está presente en una cantidad de 1 a 50% en peso, en base al peso total de los componentes que conforman las etapas (b) y (d). Preferiblemente, la base está presente en una cantidad de 5 a 30% en peso.

Tal como se mencionó anteriormente, la deshidrofluoración mediada por bases puede emplear preferiblemente agua como disolvente. Así, la reacción de deshidrofluoración puede emplear preferiblemente una disolución acuosa de al menos una base, tal como un hidróxido de metal alcalino (o alcalinotérreo), sin la necesidad de un codisolvente o diluyente. Sin embargo, puede emplearse un codisolvente o diluyente, por ejemplo, para modificar la viscosidad del sistema, para actuar como fase preferida para los subproductos de la reacción, o para aumentar la masa térmica. Los codisolventes o diluyentes útiles incluyen los que no son reactivos ni afectan negativamente al equilibrio o la cinética del procedimiento, e incluyen alcoholes, tales como metanol y etanol; dioles, tales como etilenglicol; éteres, tales como éter dietílico, éter dibutílico; ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo y similares; alcanos lineales, ramificados y cíclicos, tales como ciclohexano, metilciclohexano; diluyentes fluorados, tales como hexafluoroisopropanol, perfluorotetrahidrofurano y perfluorodecalina.

La deshidrofluoración mediada por bases de las etapas (b) y (d) se realiza preferiblemente en presencia de un catalizador. El catalizador es preferiblemente un catalizador de transferencia de fase que facilita la transferencia de los compuestos iónicos hacia una fase orgánica desde, por ejemplo, una fase acuosa. Si se emplea agua como disolvente, estará presente una fase acuosa o inorgánica como consecuencia del hidróxido de metal alcalino, y estará presente una fase orgánica como resultado del fluorocarbono. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes diferentes. Aunque los diversos catalizadores de transferencia de fase pueden

actuar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no determina su utilidad en la presente invención, con la condición de que faciliten la reacción de deshidrofluoración. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro, y generalmente se selecciona del grupo que consiste en éteres de corona, sales de onio, criptandos y polialquilenglicoles y sus derivados (por ejemplo, sus derivados fluorados).

5 Debe utilizarse una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase para realizar la reacción deseada, para influir en la selectividad de los productos deseados o para potenciar el rendimiento; esta cantidad puede ser determinada mediante experimentación limitada tras haber seleccionado los reactantes, las condiciones del procedimiento y el catalizador de transferencia de fase. Generalmente, la cantidad de catalizador utilizado con relación a la cantidad de compuesto orgánico en las etapas (b) y (d) presente es de 0,001 a 20% molar, tal como de 10 0,01 a 10% molar, por ejemplo, de 0,05 a 5% molar.

Los éteres de corona son moléculas cíclicas en los que los grupos éteres están conectados mediante enlaces dimetileno. Los éteres de corona forman una estructura molecular que se cree que es capaz de recibir o fijar el ion de metal alcalino del hidróxido y así facilitar la reacción. Los éteres de corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6 (en especial en combinación con hidróxido de potasio), 15-corona-6 (en especial en combinación con hidróxido de sodio) y 12-corona-4 (en especial en combinación con hidróxido de litio).

También son útiles los derivados de los anteriores éteres de corona, tales como dibencil-18-corona-6, dicitclohexanil-18-corona-6, dibencil-24-corona-8 y dibencil-12-corona-4. Otros compuestos análogos a los éteres de corona que son útiles para el mismo fin son los compuestos que se diferencian por la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donadores, en particular N o S. También pueden utilizarse los derivados fluorados de todos los anteriores.

Los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la deshidrofluoración mediada por bases como catalizadores de transferencia de fase. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman uniendo estructuras de cabeza de puente con cadenas que contienen átomos donadores separados de forma adecuada. Los átomos donadores de los puentes pueden ser todos O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos donadores mixtos, en los que las cadenas puente contienen combinaciones de estos átomos donadores. Los criptandos adecuados incluyen moléculas bicíclicas que resultan de la unión de cabezas de puente de nitrógeno con cadenas de grupos (-OCH₂CH₂-), por ejemplo, como en [2.2.2]criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano, disponibles con la marca Kryptand 222 y Kryptofix 222).

Las sales de onio que pueden utilizarse como catalizadores en el procedimiento mediado por bases de la etapa (iii) incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario, que pueden representarse mediante la fórmula $R^1R^2R^3R^4P^+Z^-$ y $R^1R^2R^3R^4N^+Z^-$, respectivamente. En estas fórmulas, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ generalmente representa independientemente un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o fenilo sustituido con alquilo C₁₋₁₀), y Z⁻ es un haluro u otro contraión adecuado (por ejemplo, bisulfato).

35 Los ejemplos específicos de estas sales de fosfonio y sales de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible en el mercado con las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, bisulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Se prefiere el cloruro de benciltrietilamonio para su uso bajo condiciones fuertemente básicas.

Otras sales de onio útiles incluyen las que muestran estabilidad a altas temperaturas (por ejemplo, hasta aproximadamente 200 °C), por ejemplo, sales de 4-dialquilaminopiridinio, cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfina]iminio, y cloruro de tetrakis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio. Se ha indicado que estos dos últimos compuestos también son estables en presencia de hidróxido de sodio caliente concentrado y, por tanto, pueden ser particularmente útiles.

Los compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase pueden representarse con la fórmula R⁶O(R⁵O)_mR⁷, en la que R⁵ es un grupo alquileo C₁₋₁₀, cada uno de R⁶ y R⁷ son independientemente H, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo bencilo o fenilo sustituido con alquilo C₁₋₁₀), y m es un número entero de al menos 2. Preferiblemente, ambos R⁶ y R⁷ son los mismos, por ejemplo, ambos pueden ser H.

Estos polialquilenglicoles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol, monoalquil glicol éteres, tales como monometil, monoetil, monopropil y monobutil éteres de estos glicoles, dialquil éteres, tales como tetraetilenglicol dimetil éter y pentaetilenglicol dimetil éter, fenil éteres, bencil éteres de estos glicoles, y polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol (peso molecular medio de aproximadamente 300) y polietilenglicol

(peso molecular medio de aproximadamente 400) y dialquil (por ejemplo, dimetil, dipropil, dibutil) éteres de dichos polialquilenglicoles.

5 Las combinaciones de catalizadores de transferencia de fase pertenecientes a uno de los grupos descritos anteriormente también pueden ser útiles, así como las combinaciones o mezclas de más de un grupo. Los éteres de corona y las sales de amonio cuaternario son los grupos actualmente preferidos de catalizadores, por ejemplo, 18-corona-6 y sus derivados fluorados, y cloruro de benciltrietilamonio.

10 Cuando las etapas (a) a (d) se realizan por separado y en secuencia, el producto de cada etapa puede hacerse reaccionar directamente en la posterior etapa sin purificación. Por ejemplo, el producto de la etapa (a) que contiene 236ea puede introducirse directamente en un reactor separado para la etapa de deshidrofluoración (b). La etapa (b) incluso puede realizarse en el mismo reactor que la etapa (a), en particular si se emplea el mismo catalizador para las etapas (a) y (b).

15 Sin embargo, preferiblemente el producto de cada etapa se purifica antes de hacerse reaccionar en la posterior etapa. La purificación puede lograrse mediante la separación del producto deseado en cada etapa de cualquier otro producto o reactivo mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases y/o lavando con agua o una base acuosa. Por ejemplo, el 236ea producido en la etapa (a) puede separarse mediante destilación del hidrógeno y cualquier 1216 remanente antes de introducirse en un reactor para la etapa de deshidrofluoración (b).

20 Cuando las etapas (a) y (c) se realizan en el mismo reactor, el producto de este reactor puede introducirse en uno o más reactores para realizar las etapas (b) y (d) sin la purificación de los productos de las etapas (a) y (c). Sin embargo, preferiblemente el 236ea y 245eb producido se separan (por ejemplo, mediante destilación o cualquier otro procedimiento adecuado) del hidrógeno y cualquier 1216 y 1225ye remanente producido en las etapas (a) y (c) y se introducen en un reactor para las etapas de deshidrofluoración (b) y (d). Si las etapas (b) y (d) no se combinan, 236ea y 245eb después pueden separarse entre sí antes de introducirlos en los reactores para realizar las etapas (b) y (d) por separado.

25 Las figuras 1 a 3 ilustran una realización preferida del procedimiento de la invención, en el que las etapas de hidrogenación (a) y (c) se realizan de modo continuo en el mismo equipo (véase la figura 1), y las etapas de deshidrofluoración (b) y (d) se realizan de modo continuo en el mismo equipo (véase la figura 2).

30 Tal como se muestra en la figura 1, HFP y R1225ye pueden introducirse al mismo tiempo que el hidrógeno en un reactor de hidrogenación, generalmente junto con un reciclado que sirve para reducir el impacto de la exotermia que resulta de la reacción de hidrogenación. También puede emplearse un refrigerante para reducir el impacto de la exotermia.

35 Los gases de emisión del reactor puede condensarse parcialmente, y el vapor se recircula mediante cualquier dispositivo adecuado (por ejemplo, un soplador, un compresor o un eyector) hacia la entrada del reactor de hidrogenación. El líquido condensado después puede bombearse, opcionalmente a través de un tanque de bombeo/almacenamiento de fluoropropano, hacia una columna de destilación (indicada en la figura 1 como destilador del producto de la etapa de hidrogenación).

40 Una fracción de la parte superior que contiene los fluoropropenos más volátiles generalmente se recicla hacia el reactor de hidrogenación. Opcionalmente, la operación del destilador del producto de la etapa de hidrogenación puede ajustarse para reciclar una proporción de los fluoropropanos que sirven para diluir la exotermia del reactor de hidrogenación. También puede realizarse una purga del reciclado del reactor de hidrogenación y combinarse con la salida del reactor de deshidrofluoración (véase la figura 2). Los productos de fluoropropano menos volátiles de la hidrogenación (236ea y 245eb) pueden extraerse de la columna como una fracción en la parte inferior, como (i) un líquido que se vuelve a volatilizar, o (ii) como un vapor extraído de una zona hacia la parte inferior del destilador.

45 Tal como se muestra en la figura 2, los productos volatilizados de la hidrogenación (236ea y 245eb) pueden mezclarse con el reciclado procedente de la etapa de deshidrofluoración. Después de calentar hasta la temperatura de reacción, estos se introducen en el reactor de deshidrofluoración. Si se desea, el reactor individual mostrado en el diagrama de flujo puede sustituirse por dos o más reactores o zonas de reacción para optimizar las condiciones de las diversas reacciones de deshidrofluoración.

50 Tal como se mencionó anteriormente, la salida del reactor o reactores de deshidrofluoración puede combinarse con la purga del reciclado del reactor de hidrogenación antes de la eliminación del HF, que se genera en el reactor o reactores de deshidrofluoración y que puede estar presente como coalimentación para estos. La eliminación del HF se logra tal como se muestra en la figura 2 mediante un procedimiento de lavado, por ejemplo, un lavado con agua. Sin embargo, pueden utilizarse otros procedimientos adecuados para eliminar el HF, tal como una destilación azeotrópica.

Después de la eliminación del HF y del secado (por ejemplo, con H₂SO₄ en una torre de secado), el producto bruto después generalmente se envía a través de un condensador de gases de emisión y un recipiente de recolección hacia un destilador de reciclado de deshidrofluoración. Aquí los fluoropropanos no convertidos menos volátiles se trasladan hacia la parte inferior del destilador y se reciclan hacia el reactor, y el producto bruto de fluoropropeno deseado (que contiene 1225ye y 1234yf) se extrae del destilador como una fracción en la parte superior.

Tal como se muestra en la figura 3, los fluoropropenos brutos generalmente se bombean, opcionalmente a través de un tanque de bombeo/almacenamiento de fluoropropeno, hacia una primera columna de destilación (indicada como destilador de 1225ye en la figura 3) que retira el 1225ye como una fracción de la parte inferior para volver a reciclarlo hacia la reacción de hidrogenación. Se extrae del destilador una fracción de la parte superior que contiene 1234yf y después puede trasladarse a un destilador de ligeros para purificar el 1234yf, por ejemplo, mediante la eliminación de los componentes volátiles.

La invención se ilustrará con más detalle en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Hidrogenación de HFP y Z-1225ye

Un reactor tubular de aproximadamente 1,25 cm (0,5 pulgadas) de diámetro y 20 cm de longitud se cargó con 10 g de un catalizador de Pd al 0,5%/C húmedo. El reactor se encontraba alojado dentro de una estufa con ventilador. Se colocaron termopares en la entrada y la salida del reactor en contacto íntimo con el catalizador. Una vez dentro de la estufa, el reactor se conecta a una alimentación de nitrógeno, hidrógeno y compuestos orgánicos. Estos flujos de alimentación se ajustaron y se controlaron por medio de controladores de flujo de masas.

Antes del uso, el catalizador primero se secó en una corriente de nitrógeno (95 ml/min) a 110 °C. Se consideró que el catalizador estaba seco cuando ambos termopares internos mostraron una lectura de aproximadamente 110 °C. Después el catalizador se redujo mediante la introducción de hidrógeno (5 ml/min) en la corriente de nitrógeno y el mantenimiento de la temperatura de 110 °C durante 2 horas. Después la temperatura aumentó hasta 150 °C durante 30 minutos más.

Se preparó una mezcla de alimentación de compuestos orgánicos de hexafluoropropeno al 48,5% molar (1216) y Z-3,3,3,2,1-pentafluoropropeno al 51,5% molar (Z-1225ye). Después se hacen pasar a través del reactor mezclas de esta alimentación con hidrógeno y nitrógeno, y se ponen en contacto con la catalizador. Se extraen periódicamente muestras de los gases que salen del reactor y se analizan mediante GC y GC-MS. Estos instrumentos estaban calibrados utilizando patrones conocidos. Los resultados de una serie de experimentos con diferentes composiciones de alimentación se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Flujos de alimentación (ml/min)			Temperatura de entrada (°C)	Composición de los gases de emisión del reactor (% molar)					
N ₂	H ₂	orgánicos		HFP	Z1225ye	254eb*	245eb	236ea	otros
157,5	11	10,4	51	6,9	5,7	8,8	35,5	41,5	1,6
108	5,16	10,3	51	35,89	22,95	5,28	15,52	18,14	2,22
108	5,16	10,3	51	28,64	22,55	5,16	17,71	24,26	1,67
108	5,47	7,93	51	28,13	23,82	7,17	20,17	17,84	2,87
108	2,53	7,43	51	37,58	33,87	2,21	9,10	16,08	1,16
108	0,77	7,62	51	45,52	41,17	0,58	3,88	7,72	1,23

* CF₃CFHCH₃

Ejemplo 2: Deshidrofluoración de 236ea

Una muestra de 2 g de un catalizador amorfo compuesto de Zn al 6% en peso sobre óxido de cromo se cargó en un tubo de reacción Inconel® de 15 cm x 1,25 mm instalado dentro de un horno tubular. Este catalizador se secó a 250 °C durante 1 hora, y después se prefluoró con una proporción de N₂:HF 6:1 durante 1 hora a 250 °C antes de aumentar la temperatura hasta 380 °C, en cuyo momento se detuvo el flujo del diluyente de nitrógeno. Después de aproximadamente 18 horas, la alimentación de HF se cerró y el reactor se enfrió hasta 220-240 °C.

ES 2 558 807 T3

5 Después de la prefluoración, se estudió la deshidrofluoración de 236ea como una función de la temperatura y la proporción de HF:236. Se eligieron los caudales de gases de alimentación para que el tiempo de contacto fuera de aproximadamente 5 segundos entre el catalizador y la mezcla de alimentación. Se estudiaron las proporciones de HF:236 en el intervalo de 0-10. En cada temperatura se dejó que el sistema se equilibrase durante aproximadamente 20 minutos antes de extraer muestras de los gases de salida a cada temperatura para el análisis mediante GC o GC-MS según se describió anteriormente para el ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la tabla 2.

Tabla 2

Temperatura (°C)	Proporción HF:236ea	Conversión de 236ea (%)	Z-1225ye (%)	E-1225ye (%)	Selectividad (% de Z+E)
240,0	0,0	26,5	24,0	2,2	99,1
260,0	0,0	42,9	38,2	4,2	98,8
280,0	0,0	75,8	65,9	7,9	97,4
300,0	0,0	89,3	77,0	10,3	97,7
320,0	0,0	94,7	80,2	12,1	97,5
240,0	2,5	3,0	0,1	0,0	2,7
260,0	2,5	2,8	0,5	0,1	19,6
280,0	2,5	5,4	3,2	0,4	66,7
300,0	2,5	21,2	17,1	2,1	90,7
320,0	2,5	56,1	46,8	6,6	95,3
340,0	2,5	82,2	67,6	10,6	95,2
360,0	2,5	90,0	72,2	11,8	93,4
380,0	2,5	94,0	73,7	12,6	91,8
240,0	5,0	2,5	0,0	0,0	0,8
260,0	5,0	2,3	0,2	0,0	7,7
280,0	5,0	2,4	0,8	0,1	38,5
300,0	5,0	8,2	4,6	0,6	63,2
320,0	5,0	23,4	18,0	2,7	88,1
340,0	5,0	80,0	63,1	9,5	90,8
360,0	5,0	90,4	65,8	10,5	84,4
380,0	5,0	95,9	49,2	8,0	59,6
240,0	10,0	0,4	0,1	0,0	40,5
260,0	10,0	1,2	1,0	0,1	93,4
280,0	10,0	5,4	4,1	0,6	85,9
300,0	10,0	15,2	13,1	1,6	96,6
320,0	10,0	56,1	47,7	6,5	96,7
340,0	10,0	86,3	70,8	10,8	94,6
360,0	10,0	91,3	72,8	11,4	92,1

380,0	10,0	95,7	73,0	12,5	89,5
-------	------	------	------	------	------

Ejemplo 3: Deshidrofluoración de 245eb

Se cargó un tubo de reactor Inconel® (1,25 cm (0,5 pulgadas) x 30 cm) con 6 g de un catalizador de Zn al 5,2%/óxido de cromo. Este catalizador se pretrató como sigue antes del uso:

- 5 - Se seca a 250 °C durante la noche bajo nitrógeno 80 ml/min a 3 bar.
- Se calienta hasta 300 °C y se trata con HF 4 ml/min y nitrógeno 80 ml/min a 3 bar durante 16 horas.
- El flujo de nitrógeno se reduce a cero y se mantiene el flujo de HF mientras se continúa el calentamiento a 300 °C durante 4 horas más.
- Se mantiene el flujo de HF y la temperatura se aumenta hasta 380 °C a 25 °C/hr.
- 10 - El flujo de HF y el calentamiento a 380 °C se mantienen durante 3 horas más.

Al final de la prefluoración, la temperatura del reactor se redujo hasta 310 °C, la presión se redujo hasta 5 barg y se introdujo una mezcla de HF (aproximadamente 1-60 mg/min) y 245eb (aproximadamente 30-80 ml/min) en el reactor. Se extrajeron muestras de los gases de emisión del reactor periódicamente para su análisis mediante GC y GC-MS. Estos instrumentos se calibraron utilizando patrones conocidos. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

15

Temperatura (°C)	Flujo de HF (ml/min)	Flujo de 245eb (ml/min)	Conversión de 245eb (%)	Rendimiento de 245cb** (%)	Rendimiento de 1234yf (%)
311	30,68	0,73	41,29	15,22	26,1
311	30,85	0,59	57,21	24,79	32,4
311	41,49	9,89	94,49	53,55	40,8
311	60,19	37,96	63,74	18,77	44,95
311	68,43	50,67	67,39	16,51	50,89
311	73,92	55,39	71,55	17,04	54,51
311	73,89	55,7	71,69	16,65	55,03
311	71,88	54,81	74,02	17,40	56,59
311	63,67	40,44	77,96	19,52	58,44
** CF ₃ CF ₂ CH ₃					

La invención se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropano (1234yf), comprendiendo el procedimiento:
- (a) poner en contacto 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216) con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea);
- 5 (b) deshidrofluorar 236ea para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye);
- (c) poner en contacto 1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (245eb); y
- (d) deshidrofluorar 245eb para producir 1234yf;
- 10 en el que las etapas (a) y (c) se realizan simultáneamente en el mismo reactor, y en el que cada una de las etapas (a) a (d) se realizan en un aparato que está fabricado con uno o más materiales que son resistentes a la corrosión.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas (b) y (d) se realizan en el mismo reactor.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que las etapas (b) y (d) se realizan simultáneamente.
- 4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (a) y (c) se realizan a una temperatura de -25 a 275 °C y a una presión de 1 a 30 bar.
- 15 5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (a) y (c) se realizan en fase de vapor a una temperatura de (i) 0 a 250 °C, (ii) 20 a 200 °C, o (iii) 50 a 150 °C.
- 6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de hidrógeno:1216 en la etapa (a) y de hidrógeno:1225ye en la etapa (c) es de 1:1 a 40:1.
- 20 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de la hidrogenación de la etapa (a) y en el que el catalizador de la hidrogenación de la etapa (c) comprenden un metal de transición con o sin soporte seleccionado de Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru y sus mezclas.
- 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el catalizador o cada catalizador de la hidrogenación está sobre un soporte de óxido de aluminio, óxido de titanio, sílice, óxido de circonio (o fluoruros de los mismos), fluoruro de calcio, carbono y/o sulfato de bario.
- 25 9.- Un procedimiento según la reivindicación 7 u 8, en el que el catalizador o cada catalizador de la hidrogenación es paladio soportado en carbono (Pd/C).
- 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (b) y (d) se realizan a una temperatura de -70 a 1000 °C y a una presión de hasta 30 bar, y en el que las etapas (b) y (d) se realizan en presencia de un catalizador que comprende carbono activado, un metal del grupo principal y/o un metal de transición.
- 30 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en el que las etapas (b) y (d) se realizan en presencia de un catalizador que comprende un metal de transición.
- 12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador que comprende un metal de transición comprende óxido de cromo.
- 35 13.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (b) y (d) se realizan (i) a una temperatura de 0 a 400 °C y a una presión de 0,01 a 25 bar; o (ii) a una temperatura de 200 a 360 °C y a una presión de 1 a 10 bar.
- 14.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las etapas (b) y (d) se realizan en presencia de una base seleccionada de un hidróxido de un metal, una amida de un metal y sus mezclas.
- 40 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que las etapas (b) y (d) se realizan (i) a una temperatura de -50 a 300 °C; o (ii) a una temperatura de 20 a 250 °C.
- 16.- Un procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que la base es (i) un hidróxido de metal alcalino seleccionado de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, o (ii) hidróxido de calcio.
- 45 17.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que las etapas (b) y (d) se realizan en un disolvente seleccionado de agua, alcoholes, dioles, polioles, disolventes apróticos polares y sus mezclas.

- 18.- Un procedimiento según la reivindicación 17, en el que el procedimiento se realiza en presencia de un codisolvente o diluyente.
- 19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que las etapas (b) y (d) se realizan en presencia de un catalizador.
- 5 20.- Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que el catalizador es un éter de corona o una sal de amonio cuaternario.
- 21.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aparato es un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación de vapor-líquido agitado.
- 10 22.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas (a) y (c) se realizan con una corriente de gas diluyente que comprende un exceso de una o ambas cargas de alimentación 1216 y 1225e.
- 23.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que el catalizador de la hidrogenación se utiliza en una cantidad de 0,01 a 30% en peso en base al peso total de los componentes que conforman las etapas (a) y (c).

Figura 1: Etapa de hidrogenación

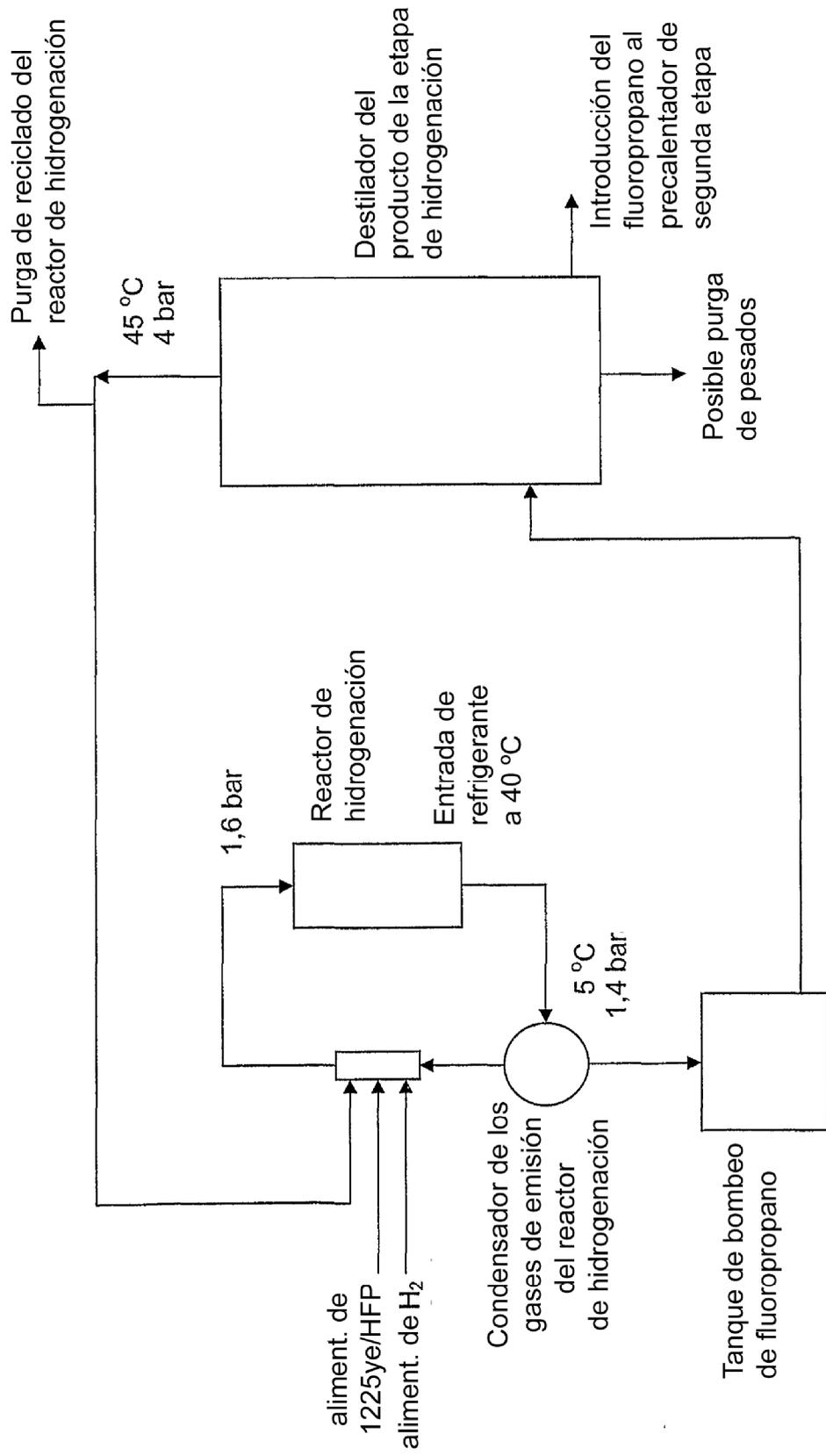


Figura 2: Etapa de deshidrofluoración

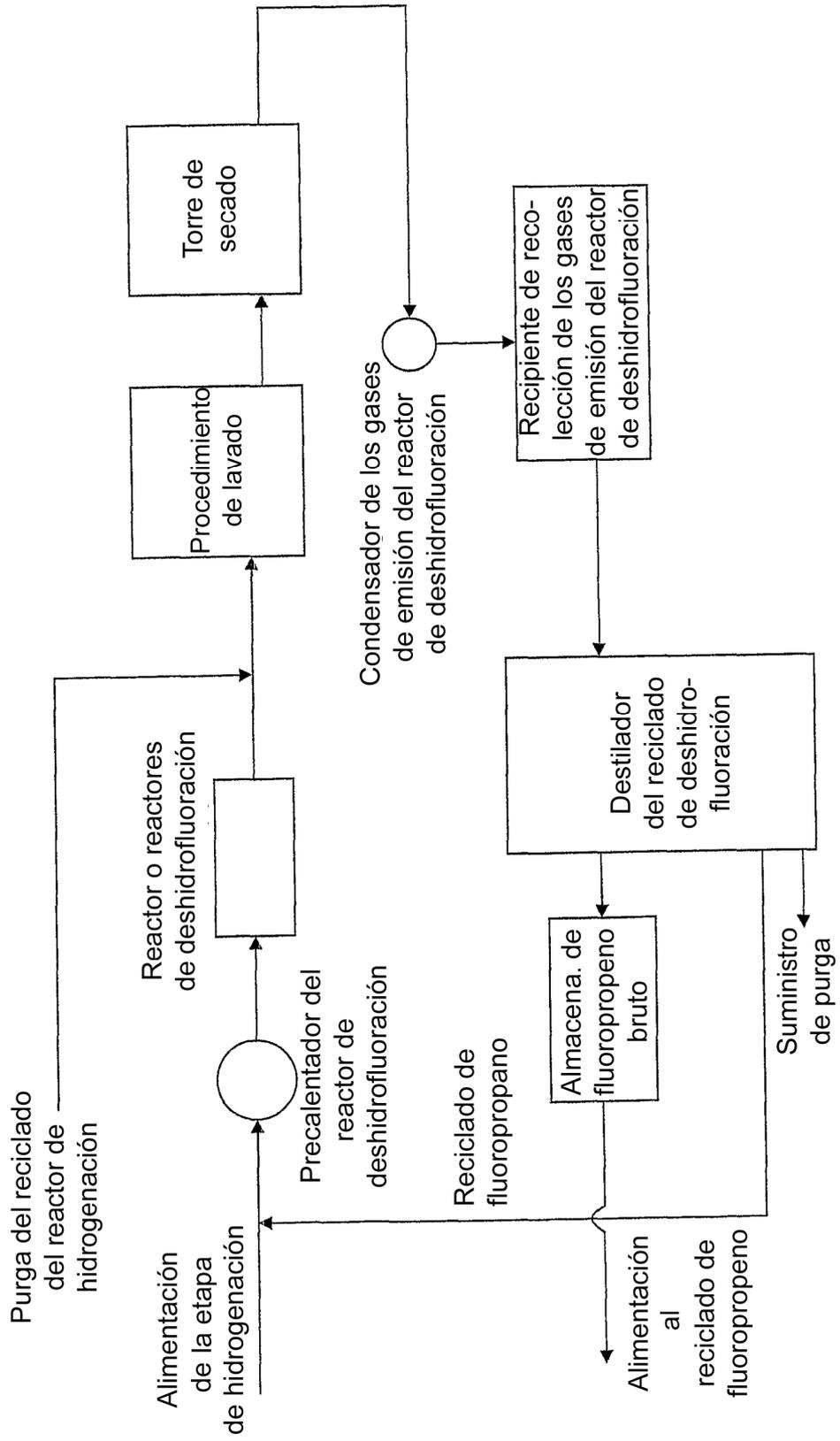


Figura 3: Purificación de 1225ye y 1234yf

