

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 285**

51 Int. Cl.:

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 10164600 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2281792**

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

30 Prioridad:

23.07.2009 FR 0955139

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

26.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AVRIL, KARINE y
COLLIER, BERTRAND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 584 285 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de compuestos fluorados

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

- 5 Los hidrofluorocarbonos (HFC) y en particular las hidrofluoroolefinas, tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propano (HFO-1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades refrigerantes y fluidos caloportadores, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes de hinchamiento, dieléctricos gaseosos, medios de polimerización o monómeros, fluidos de soporte, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidades de producción de energía. A diferencia de los CFC y de los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFOs, no contienen cloro y por lo tanto no plantean problemas para la capa de ozono.

10 Se conocen varios procedimientos de fabricación del 1234yf.

La WO 2008/002499 describe un procedimiento de producción de una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y de 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) por pirólisis del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).

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

Estas dos solicitudes precitadas apuntan por lo tanto a la producción de una mezcla que contiene una parte sustancial del producto HFO-1234ze.

- 20 La WO2007/056194 describe la preparación de HFO-1234yf por deshidrofluoración de HFC-245eb, sea con potasa, típicamente una solución acuosa de agua más 50% en peso de KOH, sea en fase gaseosa en presencia de un catalizador, particularmente un catalizador a base de níquel, carbono o una combinación de estos.

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

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

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

- 50 El documento WO 2008/030440 describe la preparación del HFO-1234yf a partir del HFO-1225ye haciendo reaccionar el HFO-1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador para dar el HFC-245eb, luego haciendo

reaccionar el HFC-245eb con una solución acuosa básica en presencia de un catalizador de transferencia de fase y un solvente no acuoso, no alcohólico.

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

10 Existe una necesidad de un procedimiento de preparación de HFO-1234yf de alta pureza a partir de un producto de partida que sea fácilmente accesible, y que conduzca al producto buscado con una selectividad elevada, preferiblemente con un rendimiento elevado y ventajosamente una productividad elevada.

15 La solicitante ha resaltado que ciertos subproductos generados en las diferentes etapas de un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf, particularmente aquellos que tienen un punto de ebullición cercano del de HFO-1234yf, se separan difícilmente del HFO-1234yf y necesitan condiciones muy severas que son generalmente costosas.

Incluso, la separación de algunos de los reactivos sin reaccionar en las diferentes etapas o de los productos intermediarios en el procedimiento son difícilmente separables del HFO-1234yf. Se puede citar a título de ejemplo el HFP.

20 La presente invención suministra por lo tanto un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf de alta pureza que no presenta los inconvenientes precitados.

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

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

25 (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa precedente en 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con la ayuda de una mezcla de agua e hidróxido de potasio, estando presente el hidróxido de potasio entre 20 y 75% en peso con relación al peso de la mezcla agua y KOH.

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

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

35 (v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con la ayuda de una mezcla agua e hidróxido de potasio, estando presente el hidróxido de potasio entre 20 y 75% en peso con respecto al peso de la mezcla agua y KOH.

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

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

40 - las etapas de hidrogenación (i) y/o (iii) son utilizadas en un reactor adiabático mono o multietapas o en al menos dos reactores adiabáticos en serie;

- una parte del efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (i) que comprende el HFC-236ea y del hidrógeno que no reacciona es reciclada en la etapa (i);

45 - el efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (i) es provisto en una etapa de condensación en las condiciones tales que el hidrógeno que no reacciona no es condensado y que una parte del HFC-236ea formado en la etapa (i) es condensado;

- una parte del efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (iii) que comprende el HFC-245eb y de la hidrogenación que no reacciona es reciclado en la etapa (iii);
 - el efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (iii) es sometido a una etapa de condensación en las condiciones tales que el hidrógeno que no reacciona no es condensado y que una parte del HFC-245eb formado en la etapa (i) es condensado;
 - el hidróxido de potasio está presente en el medio de reacción de la etapa (ii) y/o (v) en cantidad comprendida entre 70% en peso con respecto al peso de la mezcla agua y KOH;
 - una etapa de tratamiento del fluoruro de potasio, coproducto en la etapa de deshidrofluoración (ii) y/o (v) con hidróxido de calcio;
 - una etapa de purificación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1 obtenido en la etapa de deshidrofluoración (ii).
- La pureza del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propano obtenido según la presente invención es preferiblemente superior a 99,5% en peso y ventajosamente superior a 99,8% en peso.
- La etapa de purificación (iv) tiene por objeto purificar el flujo que comprende el HFC-245eb que proviene de la etapa de hidrogenación (iii) con miras a obtener el HFC-245eb, de pureza preferiblemente superior a 98% en peso, destinado a la etapa de deshidrofluoración (v).
- Esta etapa de purificación consiste, preferiblemente, en eliminar compuestos que tienen una temperatura de ebullición próxima (más o menos de 10°C) a la del HFO-1234yf o en eliminar los precursores de los dichos compuestos, que tienen una temperatura de ebullición de al menos 20°C inferior, incluso de al menos 10 °C inferior con relación al del HFC-245eb.
- Los compuestos que se van a eliminar en la etapa de purificación (iv) son escogidos, preferiblemente, entre hexafluoropropeno, ciclohexafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (isómeros Z y E), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143) et 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano.
- Los compuestos que se van a eliminar en la etapa de purificación (iv) son escogidos, ventajosamente, entre el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (isómeros Z y E), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).
- El procedimiento, según la presente invención, puede ser empleado en forma discontinua, semicontinua o continua. Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención es utilizado en continuo y el flujo que proviene de la etapa precedente siendo directamente enviado a la etapa siguiente, después de la eventual purificación. Se obtiene así un procedimiento económico de preparación del compuesto HFO-1234yf de alta pureza, estando el producto de partida, HFP, disponible fácilmente en el mercado, a un coste bajo.
- Etapa de hidrogenación (i)
- La etapa de hidrogenación puede ser utilizada en presencia de una relación molar de H₂/HFP comprendida entre 1,1 y 40, preferiblemente comprendida entre 2 y 15.
- La etapa de hidrogenación puede ser utilizada con una presión comprendida entre 0,5 y 20 bars absoluta y preferiblemente entre 1 y 5 bars absoluta.
- Como catalizadores susceptibles de ser utilizados en la etapa de hidrogenación, se pueden citar particularmente los catalizadores a base de un metal del grupo VIII o renio, eventualmente soportado, por ejemplo sobre carbono, carburo de silicio, aluminio, fluoruro de aluminio.
- Como metal, se puede utilizar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o aluminio. Se puede también asociar este metal con otro metal como plata, cobre, oro, telurio, zinc, cromo, molibdeno y talio.
- El catalizador puede estar presente bajo cualquier forma apropiada, extrudidos, pastillas o bolus.
- Preferiblemente, se utiliza un catalizador que comprende entre 0,05 y 10% en peso y ventajosamente entre 0.1 y 5% en peso de paladio soportado en aluminio o carbono.

La etapa de hidrogenación puede ser utilizada en condiciones tales que la temperatura a la entrada del reactor está comprendida entre 30 y 200°C, preferiblemente entre 30 y 100°C y ésta a la salida del reactor está comprendida entre 50 y 250°C, preferiblemente entre 80 y 150°C.

- 5 Los tiempos de contacto (relación entre el volumen de catalizador y el flujo total gaseoso en las condiciones normales de temperatura y de presión) están preferiblemente comprendidos entre 0,2 y 10 segundos y ventajosamente entre 1 y 5 segundos.

Esta etapa de hidrogenación puede ser utilizada en un reactor adiabático, eventualmente multietapas o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

La etapa de hidrogenación del HFP es sensiblemente cuantitativa.

- 10 Preferiblemente, una parte del efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (i) que comprende del HFC-236ea y de hidrógeno que no reacciona, es reciclada en la etapa (i).

Ventajosamente, el efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (i) es sometido a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno que no reacciona no es condensado y que una parte del HFC-236ea formado en la etapa (i) es condensado.

- 15 Preferiblemente, la etapa de condensación es utilizada a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bars absolutos, ventajosamente entre 1 y 5 bars absolutos.

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

- 20 La fracción no condensada es reciclada a continuación a la etapa de hidrogenación (i) después de un eventual calentamiento.

Etapa de deshidrofluoración (II)

- 25 El HFC-236ea formado en la etapa (i), después de eventual condensación y evaporación, es sometido a continuación a una etapa de deshidrofluoración, preferiblemente con la ayuda de hidróxido de potasio y ventajosamente utilizado en un reactor agitado. El hidróxido de potasio está presente en el medio de reacción en cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y ventajosamente está comprendido entre 55 y 70% en peso con relación al peso de la mezcla de agua y KOH.

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

- 30 La etapa de deshidrofluoración con la ayuda de KOH puede ser utilizada a una presión de 0,5 a 20 bars pero se prefiere trabajar a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bars absolutos y más ventajosamente entre 1,1 y 2,5 bars absolutos.

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

- 35 El procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa de tratamiento en el curso de la cual el fluoruro de potasio coproducto en la etapa de deshidrofluoración es puesto en contacto con el hidróxido de calcio en un medio de reacción acuoso a una temperatura preferiblemente comprendida entre 50 y 150°C y ventajosamente comprendida entre 70 y 120°C y más ventajosamente entre 70 y 100°C.

- 40 Esta etapa de tratamiento es utilizada preferiblemente introduciendo el hidróxido de calcio en un reactor que contiene una parte del medio de reacción, que proviene de la etapa de deshidrofluoración, que comprende fluoruro de potasio, hidróxido de potasio y agua, después de la eventual dilución.

El fluoruro de potasio está preferiblemente presente entre 4 y 45% en peso y ventajosamente de 7 a 20% en peso con relación al medio de reacción que proviene de la etapa de deshidrofluoración.

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

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

- 5 El fluoruro de calcio de tamaño medio comprendido entre 20 y 35 μm (tamaño mediano a 50% en peso de la distribución granulométrica) se obtiene en las condiciones preferidas de esta etapa de tratamiento.

La etapa de tratamiento con el hidróxido de calcio puede ser utilizada en cualquier tipo de reactor conocido del experto en el arte, por ejemplo un reactor agitado.

Etapa de hidrogenación (iii)

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

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

La etapa de hidrogenación puede ser utilizada en presencia de una relación molar de $\text{H}_2/\text{HFO-1225ye}$ comprendida entre 1,1 y 40, preferiblemente comprendido entre 2 y 15.

- 15 La etapa de hidrogenación puede ser utilizada a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bars absoluto y preferiblemente entre 1 y 5 bars absoluto.

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

- 20 Como metal se pueden utilizar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado en carbono o alúmina. Se puede también asociar este metal con otro metal como plata, cobre, oro, telurio, zinc, cromo, molibdeno y talio.

El catalizador puede estar presente bajo cualquier forma apropiada, extrudidos, pastillas o bolus.

- 25 Preferiblemente, se utiliza un catalizador que comprende entre 0,05 y 10% en peso y ventajosamente entre 0,1 y 5% en peso de paladio soportado en el aluminio o carbono.

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

- 30 Los tiempos de contacto (relación entre el volumen de catalizador y el flujo total gaseoso en las condiciones normales de temperatura y de presión) están preferiblemente comprendidos entre 0,2 y 10 segundos y ventajosamente entre 1 y 15 segundos.

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

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

- 35 Preferiblemente, una parte del efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (iii) que comprende el HFC-245eb y el hidrógeno que no reacciona es reciclada a la etapa (iii).

Ventajosamente, el efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (iii) es sometido a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno que no reacciona no es condensado y que una parte del HFC-245eb formado en la etapa (iii) es condensada.

- 40 Preferiblemente, la etapa de condensación se utiliza a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bars absoluto, ventajosamente entre 1 y 5 bars absoluto.

Preferiblemente, la etapa de condensación se utiliza en condiciones tales que entre 1 y 30% del HFC-245eb a la salida de la etapa (iii) es condensado y ventajosamente entre 2 y 10% es condensado.

La fracción no condensada es reciclada a continuación en la etapa de hidrogenación (iii) después de un eventual calentamiento.

Etapa de purificación (iv)

- 5 El HFC-245eb obtenido en la etapa de hidrogenación (iii), después de una eventual condensación es sometido a una etapa de purificación con el fin de obtener el HFC-245eb, de pureza preferiblemente superior a 98% en peso, destinado a la etapa de deshidrofluoración (v)

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

- 10 Estos compuestos pueden ser subproductos de las diferentes etapas del procedimiento, de los reactivos que no han reaccionado de las diferentes etapas y/o de los intermediarios del procedimiento.

Esta etapa de purificación comprende preferiblemente al menos una etapa de destilación clásica utilizada a una presión comprendida entre 1 y 20 bars absolutos y ventajosamente entre 5 y 10 bars absolutos.

Etapa de deshidrofluoración (v)

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

- 20 El medio de reacción acuoso que comprende el KOH de la etapa de deshidrofluoración es mantenido preferiblemente a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, ventajosamente comprendida entre 125 y 180°C. Una temperatura del medio de reacción particularmente preferida está comprendida entre 145 y 165°C.

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

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

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

- 30 Esta etapa de tratamiento es utilizada preferiblemente introduciendo el hidróxido de calcio en un reactor que contiene una parte del medio de reacción, que proviene de la etapa de deshidrofluoración, que comprende fluoruro de potasio, hidróxido de potasio y agua después de la eventual dilución.

El fluoruro de potasio está presente de preferencia entre 4 y 45% en peso y ventajosamente de 7 a 20% en peso con respecto al medio de reacción que proviene de la etapa de deshidrofluoración.

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

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

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

La etapa de tratamiento con el hidróxido de calcio puede ser utilizada en cualquier tipo de reactor conocido del experto en el arte, por ejemplo un reactor con agitación.

Etapa de purificación (vi)

El flujo gaseoso a la salida de la etapa de deshidrofluoración (v) que comprende el HFO-1234yf, el HFC-245eb que no reacciona y los subproductos es sometido a una etapa de purificación para obtener el HFO-1234yf que tiene una pureza de al menos 99,5% en peso, preferiblemente de al menos 99,8% en peso.

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

Según un modo de realización (figura 1) particularmente preferido de la invención, (i) se hace reaccionar en continuo del hexafluoropropileno (1) con el hidrógeno (2) en fase gaseosa en cantidad sobreestequiométrica, en un reactor (100) adiabático, en presencia de un catalizador para dar el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y se recicla una parte (13) del efluente gaseoso proveniente de esta reacción; (ii) se hace reaccionar la parte no reciclada (3) del efluente proveniente de la etapa (i), que no comprende el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, con el hidróxido de potasio (4) presente en un medio de reacción (200) acuoso, en cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y preferiblemente comprendida entre 55 y 70% en peso con respecto al peso de la mezcla agua y KOH del medio de reacción, mantenido a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C para dar el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 y el fluoruro de potasio; (iii) se hace reaccionar el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (6) obtenido en la etapa (ii) con el hidrógeno (2) en fase gaseosa en cantidad sobreestequiométrica, en un reactor (300) adiabático, en presencia de un catalizador para producir el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y se recicla una parte (14) del efluente gaseoso proveniente de esta reacción; (iv) se somete la parte no reciclada (7) del efluente proveniente de la etapa (iii), que comprende el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, a una etapa (400) de purificación para eliminar las impurezas (8) y obtener así el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, de pureza preferiblemente superior a 98% en peso; (v) se hace reaccionar el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido después de la purificación de la etapa (iv) con el hidróxido de potasio (4) presente en un medio de reacción (500) acuoso, en cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y preferiblemente comprendida entre 55 y 70% en peso con respecto al peso de la mezcla agua y KOH del medio de reacción, mantenido a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C para producir el 2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 y el fluoruro de potasio y (vi) el flujo (9) gaseoso proveniente de la etapa de deshidrofluoración (v) que comprende el HFO-1234yf, el HFC-245eb sin reaccionar y los subproductos son sometidos a una etapa (600) de purificación para obtener el HFO-1234yf (12) que tiene una pureza superior a 99,5% en peso, preferiblemente superior a 99,8% en peso. Los subproductos ligeros (10) separados del HFO-1234yf pueden ser sometidos a un tratamiento y el HFC-245eb que no reacciona (11) puede ser reciclado en (500).

La purificación de la etapa (iv) comprende preferiblemente una destilación clásica a una presión comprendida entre 1 y 20 bar absolutos.

- 35 El fluoruro de potasio (5) formado en la etapa (ii) y (v) puede ser sometido a un tratamiento por hidróxido de calcio, en las condiciones descritas anteriormente, para regenerar el hidróxido de potasio y formar fluoruro de calcio.

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

El efluente gaseoso proveniente de la etapa de hidrogenación (i) y/o (iii) puede ser condensado parcialmente, reciclando la parte no condensada que comprende la totalidad del hidrógeno que no reacciona.

- 40 Las etapas de hidrogenación (i) e (iii) pueden ser utilizadas en las condiciones descritas anteriormente.

Parte experimental

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

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

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

- 50 El HFC-245eb destilado es sometido a continuación a una etapa de deshidrofluoración en un reactor agitado en

presencia de una mezcla de agua e hidróxido de potasio. La mezcla se mantiene a 150°C y el KOH en la mezcla representa 65% en peso con respecto al peso total agua/KOH.

5 El HFO-1234yf formado es condensado y luego sometido a una destilación en una columna mantenida a una primera temperatura a una presión de 13 bar y una temperatura a pie de 60°C, para separar el trifluoropropino y seguido con una presión de 11 bar y una temperatura en cabeza de 50°C para obtener en cabeza el HFO-1234yf con una pureza superior a 99,9% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las siguientes etapas:
- (i) hidrogenación en fase gaseosa de hexafluoropropileno en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en presencia de una cantidad sobreestequiométrica de hidrógeno y de un catalizador en un reactor;
- 5 (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa precedente en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con la ayuda de una mezcla agua e hidróxido de potasio, estando presente el hidróxido de potasio entre 20 y 75% en peso con relación al peso de la mezcla agua y KOH;
- 10 (iii) hidrogenación en fase gaseosa del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa precedente en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de una cantidad sobreestequiométrica de hidrógeno y de un catalizador en un reactor;
- (iv) purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa precedente;
- 15 (v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o con la ayuda de una mezcla de agua e hidróxido de potasio, estando presente el hidróxido de potasio entre 20 y 75% en peso con respecto al peso del
- (vi) purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido en la etapa precedente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en (iv) comprende una etapa de destilación con una presión comprendida entre 1 y 20 bar absolutos.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque los compuestos que se van a eliminar en la etapa (iv) tienen una temperatura de ebullición de al menos 20°C inferior, incluso de al menos 10°C inferior con respecto a la del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que el hidróxido de potasio representa entre 55 y 75 % en peso de la mezcla agua-hidróxido de potasio de la etapa (ii) y/o (v).
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la etapa (ii) y/o la etapa (v) están o son utilizadas a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el flujo proveniente de la etapa (ii) es sometido a una etapa de purificación antes de ser enviado a la etapa (iii).
7. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque la purificación comprende una doble destilación.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque se utiliza en continuo.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la etapa (i) y/o la etapa (iii) está o son utilizadas en un reactor adiabático, eventualmente multietapas o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.
- 35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque una parte del efluente gaseoso proveniente de la etapa (i) y/o (iii) es reciclada.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el efluente gaseoso proveniente de la etapa (i) y/o (iii) está en o es sometido a una etapa de condensación parcial.
- 40 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque comprende una etapa de tratamiento de fluoruro de potasio, coproducto en la etapa de deshidrofluoración (ii) y (v), con hidróxido de calcio.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el catalizador de la etapa (i) y/o la etapa (iii) comprende entre 0,05 y 10% en peso y preferiblemente, entre 0,1 y 5% en peso de

paladio soportado en aluminio o carbono.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la etapa (i) se utiliza a una temperatura a la entrada del reactor comprendida entre 30 y 100 °C.

5 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la etapa (iii) se utiliza a una temperatura a la entrada del reactor comprendida entre 80 y 140°C.

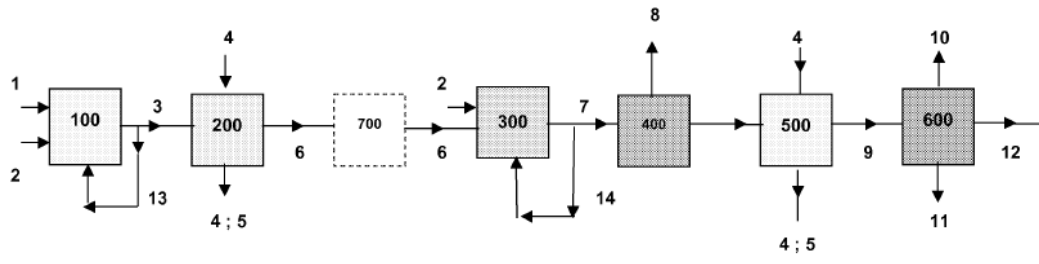


Figura 1/1