

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 683**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2008** **E 11150388 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2298719**

54 Título: **Procedimiento para producir 1,1,1,2-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

27.12.2007 US 17052 P

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

23.11.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIBANUMA, TAKASHI y
TAKAHASHI, KAZUHIRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 590 683 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir 1,1,1,2-tetrafluoropropeno

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno.

5 Antecedentes de la técnica

Los CFCs (clorofluorocarbonos) y los HCFCs (hidroclorofluorocarbonos) se usaron convencionalmente como refrigerantes. Dado que estas sustancias pueden provocar la disminución de la capa de ozono, los HFCs (hidrofluorocarbonos), particularmente el HFC-125 (pentafluoroetano) y el HFC-32 (difluorometano) se han usado ampliamente como refrigerantes sustitutos. Sin embargo, el HFC-125 y el HFC-32 son potentes sustancias de calentamiento global y provoca preocupación que la difusión de estas sustancias afecte adversamente al calentamiento global. Aunque estas sustancias se recuperan de los aparatos en desuso con el propósito de prevenir su difusión y consecuentemente el calentamiento global, todas estas sustancias no se pueden recuperar. Además, no se puede ignorar la difusión provocada por las fugas y similares. Entonces, el CO₂ y los compuestos hidrocarbonados se estudian para ser usados como otros refrigerantes sustitutos. Sin embargo, el refrigerante de CO₂ tiene pobre eficiencia y requiere un dispositivo mayor, de modo que hay muchos problemas para reducir la emisión total de gas de efecto invernadero que incluye el consumo de energía del dispositivo. Además, los compuestos hidrocarbonados tienen problemas acerca de su seguridad debido a su alta combustibilidad.

Recientemente, se ha mostrado intenso interés por, como refrigerante sustituto que es capaz de resolver estos problemas, 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (o 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, CF₃CF=CH₂, de aquí en adelante denominado "HFC-1234yf", que es un HFC de una olefina que tiene un bajo coeficiente de calentamiento.

Algunos procedimientos para producir HFC-1234yf se han descrito hasta ahora. El documento de patente 1 listado a continuación describe un procedimiento para usar CF₃CH=CH₂ como materia prima, halogenarlo y a continuación someterlo a una reacción de deshidrofluoración para obtener HFC-1234yf. El documento de patente 2 listado a continuación describe un procedimiento para hidrogenar una olefina fluorada que tiene de 3 a 6 átomos de carbono por medio de por lo menos dos etapas de reacción para dar un alcano, y deshidrofluorar el alcano para producir una olefina fluorada tal como HFC-1234yf. El documento de patente 3 listado a continuación describe un procedimiento para obtener directamente HFC-1234yf de una mezcla de CF₃CF₂CHCl₂ (HCFC-225ca) y CCIF₂CF₂CHClF (HCFC-225cb) usando un catalizador de Pd/C. El documento de patente 4 listado a continuación describe un procedimiento para copular un alcano que tiene 1 átomo de carbono con un alcano que tiene 2 átomos de carbono para producir una olefina que tiene 3 átomos de carbono tal como HFC-1234yf. El documento de patente 5 listado a continuación describe un procedimiento para sintetizar un alcano que tiene 3 átomos de carbono haciendo reaccionar un alcano que tiene 1 átomo de carbono con un alcano que tiene 2 átomos de carbono, y deshidrohalogenar el alcano sintetizado para producir una olefina fluorada tal como HFC-1234yf. El documento de patente 6 listado a continuación describe un procedimiento para hacer pasar CF₃CHFCHF₂ (HFC-236ea) y CF₃CHFCH₂F (HFC-245eb) simultáneamente a través de una capa de catalizador y someterlos a deshidrofluoración para producir directamente una mezcla de HFC-1225ye (1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno) y HFC-1234yf. El documento de patente 7 listado a continuación describe un procedimiento de fluoración de CX₃CXYCH₃ con HF concurrentemente con una reacción de deshidrofluoración para producir HFC-1234yf. El boletín de la academia de ciencias de la USSR, división de ciencias químicas, 1960, páginas 1312-1317 describe la producción de 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno.

40 Documento de Patente 1: WO 2007/056194

Documento de Patente 2: publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2007/0179324

Documento de Patente 3: WO 2007/086972

Documento de Patente 4: WO 2007/056127

Documento de Patente 5: WO 2007/056128

45 Documento de Patente 6: WO 2007/117391

Documento de Patente 7: WO 2007/056148

Documento de Patente 8: WO 93/25510

Descripción de la invención

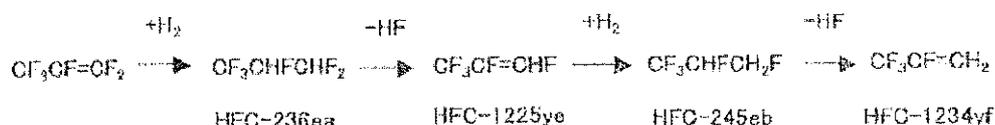
50 Sin embargo, estos procedimientos pueden producir a menudo, además de HFC-1234yf como el producto objetivo y HFC-245eb como su precursor, subproductos que no se pueden convertir en HFC-1234yf. Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento capaz de producir HFC-1234yf con una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

Los presentes inventores han estudiado sobre el uso de hexafluoropropeno (HFP) como materia prima para la producción de HFC-1234yf, también estudiaron intensamente sobre del procedimiento apropiado para llevar a cabo la hidrogenación, deshidrofluoración y destilación, y finalmente lograron la presente invención.

5 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropen-1-eno que comprende sucesivamente:

- a) hidrogenar hexafluoropropeno para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano,
- b) deshidrofluorar el hexafluoropropano en la reacción (a) para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropen-1-eno,
- c) hidrogenar 1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno de la reacción (b) para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano,
- d) deshidrofluorar el pentafluoropropano de la reacción (c)

10 Se considera que, en el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención para producir HFC-1234yf a partir de HFP, las siguientes reacciones sucesivamente avanzan vía HFC-1225ye.



15 Los presentes inventores han encontrado que la reacción de hidrogenación que produce HFC-236ea a partir de HFP y la reacción de hidrogenación que produce HFC-245eb a partir de HFC-1224ye pueden avanzar en las mismas condiciones, y también la reacción de deshidrofluoración que produce HFC-1225ye a partir de HFC-236ea y la reacción de deshidrofluoración que produce HFC1234yf a partir de HFC-245eb pueden avanzar en las mismas condiciones. De este modo, las hidrogenaciones y las deshidrofluoraciones se llevan a cabo respectivamente en los mismos tiempos (en otras palabras, "duplicando" las sucesivas reacciones anteriores), y a continuación se lleva a cabo la destilación de modo que se obtiene HFC-1234yf. Según este procedimiento de la presente invención, se hace posible producir HFC-1234yf con una mayor selectividad.

Según la presente invención, se puede producir 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (HFC-1234yf) con una mayor selectividad usando hexafluoropropeno (HFP) como materia prima y combinando apropiadamente hidrogenación, deshidrofluoración y destilación.

Breve descripción de los dibujos

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

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

30 Los siguientes números denotan los siguientes elementos: conducción 11-17, 21-25 ; reactor R11, R21 (reacción de hidrogenación); reactor R12, R22 (reacción de deshidrofluoración); columna de destilación T11, T12, T21 ; alimentación F1, F2 (mezcla); primera corriente S11 (mezcla de reacción); segunda corriente S12 (mezcla de reacción); tercera corriente S13 (fracción 1A); primera corriente S21 (mezcla de reacción); segunda corriente S22 (fracción 1B); tercera corriente S23 (mezcla de reacción); y cuarta corriente S24 (fracción 2B).

Mejor modo de llevar a cabo la invención

35 (Realización 1)

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

40 Refiriéndonos a la Fig. 1, se alimenta una materia prima de hexafluoropropeno (HFP) desde el exterior hasta la conducción 11, y en una realización comparativa una sexta corriente (S16) tomada de una columna de destilación T12 a través de una conducción 17 como se menciona a continuación se recicla a la conducción 11. La sexta corriente (S16) es una fracción 4A que contiene 1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno (HFC-1225ye). De este modo, la mezcla de HFP y HFC-1225ye, como alimentación (F1), se alimenta a un reactor R11 a través de la conducción 11.

45 Además en un ejemplo comparativo, la mezcla de HFP y la alimentación de HFC-1225ye como alimentación (F1) se somete a hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción en el reactor R11 (en la Fig. 1, se omite el suministro de H₂) para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb). En la mezcla de reacción, aunque puede quedar ligeramente HFP y HFC-1225ye sin reaccionar, se prefiere

que no haya substancialmente material que no se convertiría finalmente en HFC-1234yf.

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

Dado que la capacidad de reducción varía dependiendo del tipo de catalizador y la reducción puede avanzar excesivamente o puede no avanzar (una relación de conversión puede no incrementarse), el catalizador se puede seleccionar apropiadamente según los propósitos de la presente invención.

La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción puede avanzar a presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero es preferida la reacción a presión normal o presión incrementada. La presión está preferentemente en un intervalo de alrededor de 0 a 1,5 MPaG (presión medida), dado que tal presión tiene una ventaja por el hecho de que no requiere un dispositivo comparativamente grande para avanzar la reacción. Sin embargo, también es posible aplicar una presión fuera del intervalo anterior.

La temperatura de reacción está usualmente en un intervalo de alrededor de 30 a 400°C, preferentemente de alrededor de 30 a 300°C, y más preferentemente de alrededor de 30 a 180°C. La cantidad de subproductos se puede suprimir hasta una comparativamente pequeña cantidad no siendo innecesariamente alta la temperatura de reacción. Dado que esta reacción es una reacción exotérmica, una temperatura más alta que el anterior intervalo puede ocurrir localmente (en una parte del catalizador).

El tiempo de contacto está representado por W/F_0 ($\text{g.Nml}^{-1}.\text{s}$) (en este caso, F_0 (Nml.s^{-1}) denota la cantidad de la alimentación (F_1) suministrada al reactor R11, y W (g) denota la cantidad del catalizador que llena el reactor R11), usualmente puede estar en el intervalo de alrededor de 0,1 a 30, y está preferentemente en un intervalo de alrededor de 0,5 a 15 (el símbolo "N" en la unidad quiere decir conversión a condiciones normales de 0°C y 1 atm, lo mismo se aplicará de aquí en adelante). El tiempo de contacto ejerce una influencia sobre la selectividad y relación de conversión, y por lo tanto se puede seleccionar apropiadamente según los propósitos.

El hidrógeno (H_2) usado para hidrogenación se mezcla usualmente con HFP como materia prima y HFC-1225ye en una relación no mayor de una cantidad teóricamente equivalente y se suministra al reactor R11. Por lo tanto, la relación molar de suministro de $\text{H}_2/(\text{HFP y HFC-1225ye})$ está usualmente en un intervalo de 1 a 6, y más preferentemente de 1 a 3.

A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R11 se toma como una primera corriente (S11) a través de una conducción 12 y se suministra a un reactor R12. En una realización comparativa, HF-236ea y HFC-245eb en la mezcla de reacción se someten a deshidrofluoración para producir 1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno (HFC-1225ye) y 2,3,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno (HFC-1234ye). En una mezcla de reacción obtenida de este modo, pueden quedar HFC-236ea, HFC-245eb, etc. sin reaccionar.

Para la reacción de deshidrofluoración, se puede usar un catalizador que se puede usar para una reacción de deshidrohalogenación general. El catalizador es específicamente, por ejemplo, un oxifluoruro metálico o un fluoruro metálico, y más específicamente oxifluoruro de cromo, oxifluoruro de aluminio, fluoruro de niobio, fluoruro de magnesio, fluoruro de tántalo o fluoruro de antimonio, pero no está particularmente limitada a ellos. Para otro ejemplo, se puede usar también un catalizador basado en carbono activado como se describe en el documento de patente 8 listado anteriormente.

La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción puede avanzar a presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero es preferida la reacción a presión normal. La reacción a presión normal es ventajosa en comparación con la reacción a presión incrementada en vista del equilibrio, y tiene una ventaja en comparación con la reacción a presión reducida por el hecho de que no requiere un dispositivo comparativamente grande.

La temperatura de reacción, en un caso a presión normal, puede estar en un intervalo de alrededor de 200 a 600°C, y preferentemente en un intervalo de 250 a 450°C.

El tiempo de contacto está representado por W'/F_0' ($\text{g.Nml}^{-1}.\text{s}$) (en este caso, F_0' (Nml.s^{-1}) denota la cantidad de la primera corriente (S11) y, en su caso, una quinta corriente (S15) anteriormente mencionada suministrada al reactor R12, y W' (g) denota que la cantidad del catalizador que llena el reactor R12) puede estar usualmente en un intervalo de alrededor de 0,1 a 120, y está preferentemente en un intervalo de alrededor de 0,5 a 60.

En las reacciones de la presente realización, la reacción de deshidrofluoración es una etapa limitante de la velocidad.

A continuación, según una realización comparativa, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R12 después de la deshidrofluoración, se toma como una segunda corriente (S12) a través de una conducción 13 y se suministra a una columna de destilación T11. La segunda corriente (S12) contiene HFC-1234yf (punto de ebullición normal de

alrededor de -29°C) y HFC-1225ye (punto de ebullición normal de alrededor de $-19,5^{\circ}\text{C}$ (isómero Z) y de alrededor de $-15,3^{\circ}\text{C}$ (isómero E)) y se separa por destilación en una fracción 1A que contiene HFC-1234yf (componente de bajo punto de ebullición) y una fracción 2A que contiene HFC-1225ye (componente de alto punto de ebullición).

5 La fracción 1A se saca de la columna de destilación T11 como una tercera corriente (S13) a través de una conducción 14. La fracción 1A se compone preferentemente de HFC-1234yf substancialmente, y por la fracción 1A, se puede obtener HFC-1234yf.

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

10 La fracción 2A obtenida de este modo después de sacarla de la columna T11 de destilación como la cuarta corriente (S14), se suministra a una columna T12 de destilación adicional y se separa por destilación en una fracción 3A que contiene por lo menos uno de, por lo general ambos, HFC-245eb y HFC-236ea (componentes de alto punto de ebullición) y una fracción 4A que contiene HFC-1225ye (componente de bajo punto de ebullición). La fracción 3A se
15 saca de la columna de destilación T12 a través de una conducción 16 como quinta corriente (S15), y se puede devolver al reactor R12, donde se somete a la reacción de deshidrofluoración. La fracción 4A se saca de la columna T12 de destilación a través de una conducción 17 como sexta corriente (S16), y se suministra al reactor R11 junto con HFP como alimentación (F1) como se menciona anteriormente, donde se somete a la reacción de hidrogenación.

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

25 Aunque una cantidad de impurezas producidas en la presente realización es bastante pequeña, las impurezas de bajo punto de ebullición y de alto punto de ebullición se pueden retirar de la(s) corriente(s) (por ejemplo, la corriente de producto y la corriente de reciclado) por destilación, si es apropiado. El fluoruro de hidrógeno (HF) producido durante la etapa se puede separar y retirar por lavado con agua y/o destilación, si es apropiado. Aunque el hidrógeno sin reaccionar (H_2) puede existir en la(s) corriente(s), se puede ser tratar apropiadamente, por ejemplo, por separación y retirada, o reciclaje al reactor R11.

(Realización Comparativa 2)

30 La presente realización se refiere a una manera en la que después de una reacción de hidrogenación, se lleva a cabo la destilación, y a continuación se lleva a cabo la deshidrofluoración (tipo "directo"). De aquí en adelante, la presente realización es similar a la Realización 1 a menos que se especifique lo contrario.

35 Haciendo referencia a la Fig. 2, una materia prima de hexafluoropropeno (HFP) se alimenta desde el exterior a una conducción 21 y una cuarta corriente (S24) sacada de una columna T21 de destilación a través de una conducción 24 como se menciona a continuación se recicla a la conducción 21. La cuarta corriente (S24) es una fracción 2B que contiene HFC-236ea. De este modo, la mezcla de HFP y HFC-236ea, como una alimentación (F2), se alimenta a un reactor R21 a través de la conducción 21. Sin embargo, se debe advertir que la alimentación de HFC-236ea no es esencial para la presente realización.

40 La mezcla de HFP y HFC-236ea alimentada como la alimentación (F2) se somete a hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción en el reactor R21 (en la Fig. 2, se omite el suministro de H_2) para producir HFC-236ea y HFC 245eb. En la presente realización, incluso si sólo HFP se alimenta como la alimentación (F2), se puede producir HFC-245eb directamente a partir de HFP. En la mezcla de reacción, también puede estar contenido HFC-1225ye.

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

Dado que la capacidad de reducción varía dependiendo del tipo de catalizador y la reducción puede avanzar en exceso o puede no avanzar (una relación de conversión puede no aumentar), el catalizador se puede seleccionar apropiadamente según los propósitos de la presente realización.

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

55 La temperatura de reacción está usualmente en un intervalo de alrededor de 30 a 500°C , preferentemente de alrededor de 30 a 400°C , y más preferentemente de alrededor de 30 a 300°C . La cantidad de subproductos se

puede suprimir hasta una cantidad comparativamente pequeña no siendo la temperatura de reacción innecesariamente alta. Dado que esta reacción es una reacción exotérmica se puede producir localmente una temperatura más alta que el intervalo anterior (en una parte del catalizador).

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

10 El hidrógeno (H_2) usado para la hidrogenación se mezcla usualmente con HFP como materia prima (y HFC-236ea cuando sale en la alimentación como en la presente realización) en una relación no menor de una cantidad teóricamente equivalente y se suministra al reactor R21. Por lo tanto, la relación molar de suministro (que corresponde a la relación de volumen en estado gaseoso) de R_2/HFP (o $\text{H}_2/(\text{HFP y HFC-236ea})$) cuando sale HFC-236ea en la alimentación como en la presente realización) está usualmente en un intervalo de 1 a 6, y más preferentemente de 1 a 4.

15 A continuación, la mezcla de reacción obtenida en el reactor R21 se toma como una primera corriente (S21) a través de una conducción 22 y se suministra a una columna de destilación T21. La primera corriente (S21) contiene HFC-245eb y HFC-236ea y se separa por destilación en una fracción 1B que contiene HFC-245eb (componente de alto punto de ebullición) y una fracción 2B que contiene HFC-236ea (componente de bajo punto de ebullición).

20 La fracción 1B se saca de la columna de destilación T21 a través de una conducción 23 como una segunda corriente (S22) y se suministra a un reactor R22. Y, el HFC-245eb en la fracción 1B se somete a deshidrofluoración para producir HFC-1234yf.

Las condiciones de la reacción de deshidrofluoración son las mismas que las de la realización 1

25 La presión de reacción no está particularmente limitada y la reacción puede avanzar a presión reducida, presión normal o presión incrementada, pero se prefiere la reacción a presión normal. La reacción a presión normal es ventajosa en comparación con la reacción a presión incrementada en vista del equilibrio, y tiene una ventaja en comparación con la reacción a presión reducida por el hecho de que no requiere un dispositivo comparativamente grande.

La temperatura de reacción, en un caso a presión normal, puede estar en un intervalo de alrededor de 200 a 600°C, y preferentemente en un intervalo de 250 a 450°C.

30 El tiempo de contacto está representado por W'/F_0' ($\text{g.Nml}^{-1}.\text{s}$) (en este caso, F_0' (Nml.s^{-1}) denota la cantidad de la segunda corriente (S22) y, en su caso, la corriente de reciclado mencionada a continuación suministrada a un reactor R22, y W' (g) denota la cantidad del catalizador que llena el reactor R22), puede estar usualmente en un intervalo de alrededor de 0,1 a 120, y está preferentemente en un intervalo de alrededor de 0,5 a 60.

35 Aunque puede quedar también HFC-245ab sin reaccionar, la mezcla de reacción obtenida de este modo preferentemente contiene HFC-1234yf de alta pureza. Por lo tanto, se puede obtener HFC-1234yf. Si se desea, la mezcla de reacción se puede separar en una fracción que contiene HFC-1234yf y una fracción que contiene HFC-245eb, y la última fracción se puede devolver (corriente de reciclado) al reactor R22, donde se somete a la reacción de deshidrofluoración. También en las reacciones de la presente realización, la reacción de deshidrofluoración es una etapa limitante de la velocidad,

40 Por otra parte, la fracción 2B se saca de la columna de destilación T21 a través de una conducción. 24 como la cuarta corriente (S24), y se suministra al reactor R21 junto con HFP como alimentación (F2) como se menciona anteriormente, donde se somete a la reacción de hidrogenación. La fracción 2B puede contener generalmente HFC-1225ye, además de HFC-236ea.

45 Como se describe anteriormente, según la presente realización, se puede producir HFC-1234yf con una alta selectividad por el procedimiento muy simple que usa la reacción capaz de obtener directamente HFC-245eb a partir de HFP. El procedimiento de la presente realización también se puede llevar a cabo de forma continua.

50 Aunque una cantidad de impurezas producidas en la presente realización es bastante pequeña, se pueden retirar impurezas de bajo punto de ebullición y de alto punto de ebullición de la(s) corriente(s) (por ejemplo, la corriente de producto y la corriente de reciclaje) por destilación, si es apropiado. El fluoruro de hidrógeno (HF) producido durante la etapa se puede separar y retirar por lavado con agua y/o destilación, si es apropiado. Aunque el hidrógeno (H_2) sin reaccionar puede existir en la(s) corriente(s), se puede tratar apropiadamente, por ejemplo, por separación y retirada o reciclaje al reactor R21.

[Ejemplo Comparativo 1]

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

la Fig. 1.

Como materia prima, se usó HFP en un estado gaseoso. Esta materia prima y una sexta corriente (S16) reciclada de la columna T12 de destilación se combinaron y se alimentan a continuación, como alimentación (F1), al reactor R11, donde la alimentación se sometió a la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción. Como catalizador de reducción, se usó un catalizador de Pd soportado sobre carbono activado (relación de Pd soportado: 3% en peso). Las condiciones de reacción eran las siguientes: La temperatura de reacción era 200°C, y la presión de reacción era la presión normal. La relación en volumen de suministro de H₂/(HFP y HFC-1225ye) se ajustó a 3. $W/F0 = 8$ (g.Nml⁻¹.s), en la que F0 (Nml.s⁻¹) denota la cantidad de la alimentación (F1) suministrada al reactor R11, y W (g) denota la cantidad del catalizador que llena el reactor R11.

La mezcla de reacción obtenida en el reactor R11 se sacó como una primera corriente (S11) y se suministró al reactor R12, en el que se sometió a la reacción de deshidrofluoración. Una quinta corriente (S15) reciclada de la columna T12 de destilación se suministró también al reactor R12, y se sometió a la reacción de deshidrofluoración. En cuanto al catalizador, se usó un catalizador de oxifluoruro de cromo (contenido de flúor: alrededor de 31,4% en peso). Las condiciones de reacción fueron las siguientes: La temperatura de reacción era 400°C, y la presión de reacción era la presión normal. $W'/F0' = 20$ (g.Nml⁻¹.s), en la que F0' (Nml.s⁻¹) denota la cantidad de la primera corriente (S11) y la quinta corriente (S15) suministrada al reactor R12, y W'(g) denota la cantidad del catalizador que llena el reactor R12.

La mezcla de reacción obtenida en el R12 reactor después de la deshidrofluoración se tomó como una segunda corriente (S12) y se transfirió a la columna T11 de destilación, donde se separó en una tercera corriente (S13) como una parte de bajo punto de ebullición y una cuarta corriente (S14) como una parte de alto punto de ebullición. La cuarta corriente resultante (S14) se transfirió a la columna T12 de destilación, donde se separó en una quinta corriente (S15) como una parte de alto punto ebullición y una sexta corriente (S16) como una parte de bajo punto de ebullición. La quinta corriente resultante (S15) y sexta corriente (S16) se reciclaron completamente al reactor R12 y al reactor R11 respectivamente, como se describe anteriormente.

Doce horas después de comenzar la operación, las composiciones de la alimentación (F1) y la primera a sexta corrientes (de S11 a S16) se analizaron por cromatografía de gases para determinar el caudal de cada componente excluyendo el hidrógeno (H₂) y el fluoruro de hidrógeno (HF). Los resultados se muestran en la Tabla 1. En la tabla, el símbolo "-" quiere decir que no hay detección, y "trazas" quiere decir la existencia sólo en una cantidad en trazas.

Tabla 1

| | Caudal (kmol/h) | | | | | | |
|------------|-----------------|--------|------|------|------|------|--------|
| | F1 | S11 | S12 | S13 | S14 | S15 | S16 |
| HFP | 0,51 | - | - | - | - | - | - |
| HFC-236ea | - | 0,51 | 0,08 | - | 0,08 | 0,08 | - |
| HFC-245eb | - | 0,49 | 0,05 | - | 0,05 | 0,05 | - |
| HFC-1234yf | - | - | 0,50 | 0,50 | - | - | - |
| HFC-1225ye | 0,49 | - | 0,49 | - | 0,49 | - | 0,49 |
| Impurezas | trazas | trazas | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | trazas |

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

[Ejemplo comparativo 2]

El procedimiento de la presente invención se llevó a cabo según la realización 2 se describe en detalle con referencia a la Fig. 2.

Como materia prima, se usó HFP en un estado gaseoso. Esta materia prima y una cuarta corriente (S24) reciclada de la columna T21 de destilación se combinaron y a continuación se alimentaron, como alimentación (F2), al reactor R21, donde la alimentación se sometió a la reacción de hidrogenación en presencia de un catalizador de reducción. Como catalizador de reducción, se usó un catalizador de Pd soportado sobre carbono activado (relación de Pd soportado: 3% en peso). Las condiciones de reacción eran las siguientes: La temperatura de reacción era 200°C, y la presión de reacción era la presión normal. La relación en volumen de suministro de H₂/(HFP y HFC-236ea) se ajustó a 4. $W/F0 = 8$ (g.Nml⁻¹.s), en la que F0 (Nml.s⁻¹) denota la cantidad de la alimentación (F2) suministrada al

reactor R21, y $W(g)$ denota la cantidad del catalizador que llena el reactor R21.

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

- 5 La segunda corriente resultante (S22) se suministró al reactor R22, en el que se sometió a la reacción de deshidrofluoración. En cuanto al catalizador, se usó un catalizador de oxifluoruro de cromo (contenido de flúor: alrededor de 31,4% en peso). Las condiciones de reacción fueron las siguientes: La temperatura de reacción era 400°C, y la presión de reacción era la presión normal. $W'/F0' = 20$ (g.Nml⁻¹.s), en la que $F0'$ (Nml.s⁻¹) denota la cantidad de la segunda corriente (S22) suministrada al reactor R22, y $W'(g)$ denota la cantidad de catalizador que
- 10 llena el reactor R22.

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

- Doce horas después de comenzar la operación, las composiciones de la alimentación (F2) y la primera a cuarta corrientes (de S21 a S24) se analizaron por cromatografía de gases para determinar el caudal de cada componente excluyendo el hidrógeno (H₂) y el fluoruro de hidrógeno (HF). Los resultados se muestran en la Tabla 2. En la tabla,
- 15 el símbolo "-" quiere decir que no hay detección, y "trazas" quiere decir la existencia sólo en una cantidad en trazas

Tabla 2

| | Caudal (kmol/h) | | | | |
|------------|-----------------|--------|--------|-------|--------|
| | F2 | S21 | S22 | S23 | S24 |
| HFP | 0,2 | - | - | - | - |
| HFC-1225ye | trazas | trazas | - | - | trazas |
| HFC-236ea | 0,9 | 0,9 | - | - | 0,9 |
| HFC-245eb | - | 0,2 | 0,2 | 0,016 | - |
| HFC-1234yf | - | - | - | 0,18 | - |
| Impurezas | trazas | trazas | trazas | 0,004 | trazas |

- Se confirma de la Tabla 2 que el HFC-1234yf se puede obtener en la tercera corriente (S23), que corresponde a la mezcla de reacción después de la deshidrofluoración, con un rendimiento del 90%. Dado que el HFC-245eb en la
- 20 tercera corriente es un intermedio, se puede esperar un alto rendimiento de 97% o más cuando el HFC-245eb se separa y se recicla a la reacción de deshidrofluoración para obtener HFC-1234yf.

Aplicabilidad Industrial

- El 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) se puede usar como una sustancia refrigerante, y se puede esperar que un procedimiento para producir HFC-1234yf usando hexafluoropropeno (HFP) como materia prima sea útil como un
- 25 procedimiento para producir un refrigerante sustituto.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno que comprende sucesivamente:
 - a) hidrogenar hexafluoropropeno para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano,
 - 5 b) deshidrofluorar el hexafluoropropano en la reacción (a) para producir 1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno,
 - c) hidrogenar 1,2,3,3,3-pentafluoroprop-1-eno de la reacción (b) para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano,
 - d) deshidrofluorar el pentafluoropropano de la reacción (c).
2. El procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por el hecho de que las reacciones de hidrogenación (a) y (c) se realizan en presencia de un catalizador de reducción.
- 10 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado por el hecho de que la temperatura de hidrogenación está entre 30 y 300°C, preferentemente de 30 a 180°C.
4. El procedimiento según cualquier reivindicación 1 a 3, caracterizado por el hecho de que las reacciones de deshidrofluoración (b) y (d) se realizan en presencia de un catalizador.
- 15 5. El procedimiento según cualquier reivindicación 1 o 4 caracterizado por el hecho de que la temperatura de deshidrofluoración está entre 200 y 600°C, preferentemente de 250 a 450°C.

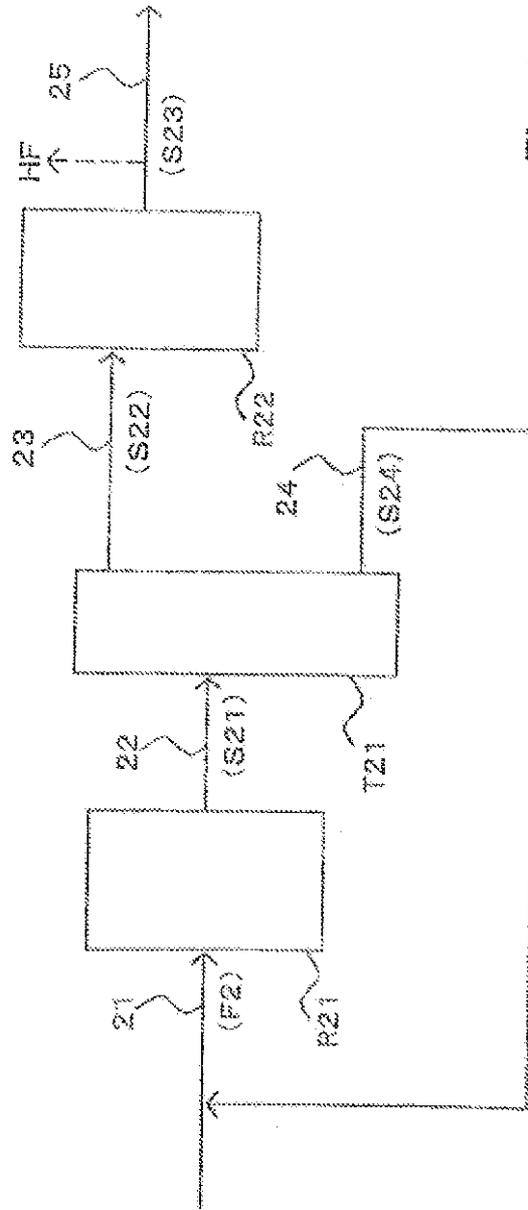


Fig. 2