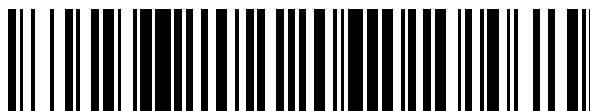


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 189**

51 Int. Cl.:

C07C 17/357 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2011** **PCT/US2011/041323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011** **WO11163285**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011** **E 11798788 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 2585424**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de olefinas fluoradas**

30 Prioridad:

24.06.2010 US 822365

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

11.09.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU y
TUNG, HSUEH SUNG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 632 189 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 la fabricación de olefinas fluoradas.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención:

- 5 La presente invención se refiere a nuevos métodos para preparar compuestos orgánicos fluorados y, en particular, a métodos para producir olefinas fluoradas.

2. Descripción de la técnica relacionada:

Se ha descrito que los hidrofluorocarbonos ("los HFC"), en particular hidrofluoroolefinas ("las HFO") tales como tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ("HFO-1234yf") y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ("HFO-1234ze")) son eficaces refrigerantes, extintores, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes espumantes, agentes formadores de burbujas, dieléctricos gaseosos, portadores de agentes de esterilización, medios de polimerización, fluidos de eliminación de materiales en forma de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos de pulido, agentes secantes de desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclo eléctrico. A diferencia de los clorofluorocarbonos ("los CFC") e hidroclorofluorocarbonos ("los HCFC"), ambos potencialmente perjudiciales para la capa de ozono terrestre, los HFC no contienen cloro y así no suponen una amenaza para la capa de ozono.

Se conocen varios métodos para preparar olefinas fluoradas a partir de alcanos fluorados. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 7.560.602 describe que se pueden producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ ("HFO-1225ye") y HFO-1234yf por deshidrofluoración en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, respectivamente, sobre un catalizador de deshidrofluoración seleccionado del grupo que consiste en uno o más óxidos de metal fluorados, fluoruros de metal, metales de transición soportados sobre carbono y combinaciones de éstos. La publicación de patente de EE.UU. N° 2009/0099395 describe que HFO-1234ze puede producirse por deshidrofluoración en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ por un procedimiento catalítico usando un catalizador soportado por compuesto de circonio. La publicación de patente de EE.UU. N° 2009/0043138 describe que HFO-1234ze y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ ("HFO-1225zc") pueden producirse a partir de la deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ usando óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y cinc.

Se conocen métodos para deshidrogenar alcanos en alquenos. Uno de tales métodos utiliza óxidos de metal mixtos como catalizadores de deshidrogenación. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 2.500.920 describe que los catalizadores de óxido de cromo sobre un soporte de alúmina pueden catalizar la deshidrogenación de un alcano a un alqueno. De manera similar, los catalizadores de óxido de metal mixtos con Mo-Sb-W o Cr-Sb-W y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en V, Nb, K, Mg, Sn, Fe, Co y Ni, pueden conducir la deshidrogenación oxidativa de propano a propeno, como se describe por la Patente de EE.UU. N° 6.239.325.

La patente internacional WO-2011/053449, citada en el artículo 54 (3) EPC, describe un procedimiento para separar 1,1,1,2-tetrafluoropropano y fluoruro de hidrógeno de una mezcla que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y fluoruro de hidrógeno. La patente internacional WO-2008/030440 describe un procedimiento para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ que comprende las etapas de: añadir hidrógeno y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ a un recipiente de reacción conteniendo un catalizador de hidrogenación; hacer reaccionar dicho $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ y deshidrohalogenar $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ en la fase vapor sobre un catalizador. La patente europea EP-0 461 297 describe un procedimiento por el que se convierte 1,1-difluoroetano en fluoruro de vinilideno por contacto con un catalizador de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, en presencia de un gas correaccionante, a una temperatura de reacción de desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 700°C. La patente de EE.UU. 6.239.325 describe la deshidrogenación oxidativa de alcanos inferiores, por deshidrogenación oxidativa en fase vapor de alcanos inferiores C2-C5 en presencia de un catalizador y oxígeno molecular para producir las correspondientes olefinas. La patente de EE.UU. 7.560.602 describe un procedimiento para la producción de olefinas fluoradas, preferiblemente propenos fluorados, poniendo en contacto una corriente de alimentación conteniendo una olefina fluorada e hidrógeno con una primera cantidad de catalizador para producir el hidrofluorocarbono, en el que una primera corriente de salida contiene olefina fluorada no reaccionada e hidrógeno; poner en contacto la primera corriente de salida con una segunda cantidad de catalizador para producir un hidrofluorocarbono, en el que la segunda cantidad de catalizador es preferiblemente mayor que la primera cantidad de catalizador y poner en contacto el hidrofluorocarbono con un catalizador para deshidrohalogenación para producir una corriente de producto de olefina fluorada.

Los solicitantes han llegado a reconocer, sin embargo, que los óxidos de metal mixtos ya mencionados no son adecuados para uso en la deshidrogenación de hidrofluorocarbonos debido a su tendencia a reaccionar con hidrofluorocarbonos, causando la conversión de óxidos de metal en oxifluoruros de metal o incluso fluoruros de metal y la destrucción de la estructura del catalizador.

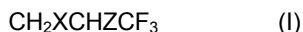
Los solicitantes también han llegado a reconocer que hay deficiencias significativas asociadas a los métodos ya referidos y que tales métodos no son adecuados para producir las HFO tales como HFO-1234yf y HFO-1234ze de ciertos alcanos y alquenos fluorados. Por ejemplo, los solicitantes han encontrado que la deshidrofluoración de

2,3,3,3-tetrafluoropropano ("HFO-254eb") y 1,3,3,3-tetrafluoropropano ("HFO-254fb") en presencia de estos catalizadores forma el subproducto 3,3,3-trifluoropropeno (HF-1234zf). Debido a que HFO-1234zf es un gas inflamable, no es preferible tener dichos compuestos mezclados con los productos deseados tales como HFO-1234yf o HFO-1234ze. Los solicitantes también han llegado a reconocer que HFO-1234zf presenta un punto de ebullición próximo a HFO-1234yf y forma composiciones azeotrópicas o de tipo azeótropo en determinadas condiciones. De acuerdo con esto, la separación de HFO-1234zf de HFO-1234yf es difícil y presenta el potencial para ocasionar pérdida de rendimiento durante la purificación a HFO-1234yf.

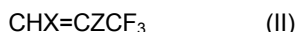
De acuerdo con esto, los solicitantes han llegado a reconocer que existe una necesidad de un método para preparar las HFO a partir de alcanos fluorados, en particular para preparar HFO-1234yf y HFO-1234ze a partir de HFC-254eb y HFC-254fb, según lo cual la formación de HFO-1234zf está sustancialmente limitada. Esta invención satisface esta necesidad entre otras.

Sumario de la invención

En un aspecto de la presente invención, los solicitantes han desarrollado métodos para producir compuestos orgánicos fluorados, incluyendo las HFO en general y tetrafluoropropenos en realizaciones particulares, que comprenden preferiblemente convertir al menos un compuesto de fórmula (I):



en al menos un compuesto de fórmula (II):



donde X y Z son independientemente H o F, con la condición de que X y Z no sean iguales.

En algunas realizaciones, la etapa de conversión de la presente invención comprende hacer reaccionar de manera catalítica al menos un compuesto de fórmula (I), preferiblemente por deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa. La etapa de reacción catalítica comprende preferiblemente exponer al menos un compuesto de fórmula (I) a un catalizador de deshidrogenación o combinación de catalizadores de deshidrogenación, comprendiendo preferiblemente uno o más metales nobles del Grupo VIII soportados sobre un soporte de fluoruro de metal u oxifluoruro de metal. En algunas realizaciones preferidas, la etapa de conversión comprende además exponer al menos un compuesto de fórmula (I) a uno o más agentes oxidantes, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en O₂, CO₂, N₂O y mezclas de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar compuestos orgánicos fluorados, que comprende convertir una corriente de reacción que comprende al menos un pentafluoropropeno en una corriente de producto que comprende una mezcla de al menos un pentafluoropropano y un compuesto de fórmula (I), separar al menos una porción del compuesto de fórmula (I) de la corriente de producto y convertir el compuesto de fórmula (I) separado de la corriente de producto en al menos un compuesto de fórmula (II). En una realización preferida, el método comprende además minimizar sustancialmente y preferiblemente evitar sustancialmente, la conversión de dicho compuesto de fórmula (I) en 3,3,3-trifluoropropeno.

Descripción detallada de realizaciones preferidas.

Un aspecto de la presente invención se refiere a métodos para producir las HFO de hidrofluorocarbonos con al menos dos hidrógenos en carbonos adyacentes por deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa. En un aspecto preferido, la presente invención se refiere a la conversión de tetrafluoropropano en tetrafluoropropeno por deshidrogenación catalítica o deshidrogenación oxidativa catalítica. Los métodos de la presente invención comprenden preferiblemente convertir un compuesto de fórmula (I) en una HFO, preferiblemente una HFO C3, más preferiblemente un compuesto de fórmula (II). En realizaciones muy preferidas, la presente invención comprende convertir HFC-254eb y/o HFC-254fb en HFO-1234yf y/o HFO-1234ze.

Conversión de compuestos de fórmula (I).

Un aspecto beneficioso de la presente invención es que permite la conversión de hidrofluorocarbonos, tales como compuestos de fórmula (I), en las HFO, tales como compuestos de fórmula (II), con la capacidad para conseguir una conversión relativamente alta y reacciones de alta selectividad. La etapa de conversión preferida de la presente invención se realiza en condiciones eficaces para conseguir conversión y preferiblemente conversión de al menos aproximadamente 15%, más preferiblemente al menos aproximadamente 30%, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 50% e incluso más preferiblemente aproximadamente 90% de dicho compuesto de fórmula (I). La etapa de conversión es también capaz de conseguir un producto de reacción con al menos aproximadamente 50% de selectividad, más preferiblemente al menos aproximadamente 70% de selectividad e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90% de selectividad, para compuestos de fórmula (II). En algunas realizaciones, se puede conseguir una selectividad para tetrafluoropropeno de al menos aproximadamente

95%.

5 La etapa de conversión se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase gaseosa o en una combinación de fase gaseosa y líquida y se considera que la reacción puede realizarse en modo discontinuo, continuo o una combinación de éstos. Preferiblemente, en algunas realizaciones, la reacción se lleva a cabo como una reacción en fase gaseosa. Se considera que la etapa de conversión puede realizarse en cualquier recipiente de reacción o reactor adecuado, que puede tener un único tubo o múltiples tubos. En realizaciones preferidas, la etapa de conversión se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.

10 La reacción en fase gaseosa se puede realizar, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de un compuesto de fórmula (I) y preferiblemente HFC-254eb, HFC-254fb y mezclas de los mismos, en un recipiente de reacción o reactor adecuado. Preferiblemente, el recipiente está constituido por materiales que son resistentes a la corrosión, tales como acero Hastelloy, Inconel, Monel y/o acero inoxidable. En realizaciones preferidas, el recipiente contiene un catalizador, preferiblemente un catalizador de deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa y está provisto de medios adecuados para calentar la mezcla de reacción a la temperatura de reacción deseada.

15 En una realización preferida, se introduce al menos un compuesto de fórmula (I) en un reactor en forma pura, forma impura o junto con un diluyente de gas inerte opcional, tal como nitrógeno, argón, etc., como es fácilmente evidente para un experto en la materia. Preferiblemente, al menos un compuesto de fórmula (I) es pre-vaporizado o precalentado previamente a entrar en el reactor. Alternativamente, se pueden vaporizar los compuestos de fórmula (I) en el interior del reactor.

20 Deshidrogenación catalítica

En un aspecto de la presente invención, la etapa de conversión se lleva a cabo por deshidrogenación en la que al menos un compuesto de fórmula (I) se expone a un catalizador de hidrogenación o combinación de catalizadores de deshidrogenación. Preferiblemente, se alimenta una corriente de alimentación que comprende el compuesto de fórmula (I) opcionalmente junto con una corriente de hidrógeno, a un reactor de deshidrogenación cargado con el catalizador de deshidrogenación en condiciones eficaces para producir una corriente de producto que comprende al menos un compuesto de fórmula (II).

30 El catalizador de deshidrogenación comprende (1) uno o más metales nobles del Grupo VIII soportados sobre un soporte de fluoruro de metal u oxifluoruro de metal y/o (2) uno o más catalizadores de oxifluoruro de metal. Ejemplos no limitantes de metales nobles del Grupo VIII incluyen Pt, Rh, Ru, Pd, Ir, etc., como son evidentes para un experto ordinario en la materia. En algunas realizaciones, el catalizador comprende el metal noble en una cantidad de desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1% en peso. Ejemplos no limitantes de fluoruros de metal y oxifluoruros de metal, útiles, incluyen fluoruros y oxifluoruros de Ni, Co, Mg, Zr, Al, Ga, Cr, La, Y, Fe y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones preferidas, los fluoruros de metal y oxifluoruros de metal de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en Mg, Ni, Co y combinaciones de los mismos. Pueden usarse muchos otros catalizadores dependiendo de los requerimientos de las realizaciones particulares a la vista de las explicaciones contenidas en las mismas. Se pueden usar dos o más de estos catalizadores u otros catalizadores no mencionados aquí, en combinación.

40 Al tiempo que no se desea estar limitados por la teoría, se cree que algunos fluoruros de metal y oxifluoruros de metal y en particular fluoruros y oxifluoruros de Mg, Ni y Co, actuarán como catalizadores de deshidrogenación, con actividad limitada como catalizador de deshidrohalogenación. De acuerdo con esto, los catalizadores de la presente invención son útiles para la deshidrogenación de HFC-254eb y/o HFC-254fb a HFO-1234yf y/o HFO-1234ze, al tiempo que se limita la deshidrofluoración de HFC-254eb y/o HFC-254fb a HFO-1234zf.

45 Mientras se considera que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, se prefiere en general que la temperatura de la reacción sea de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C. Las temperaturas de reacción preferidas pueden oscilar de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C y más preferiblemente de aproximadamente 550°C a aproximadamente 650°C.

50 En general, también se considera que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, super-atmosférica, atmosférica o a vacío y en algunas realizaciones preferidas es de aproximadamente 0,01 MPa a aproximadamente 0,5 MPa (aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 atm).

55 De manera similar, se considera que puede usarse una amplia variedad de tiempos de contacto de los agentes reaccionantes con el catalizador dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado. En algunas realizaciones preferidas, sin embargo, el tiempo de reacción puede oscilar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos.

Deshidrogenación oxidativa catalítica.

En un aspecto de la presente invención, la etapa de conversión se lleva a cabo por deshidrogenación oxidativa en la que se expone al menos un compuesto de fórmula (I) a un catalizador de deshidrogenación oxidativa o combinación de catalizadores de deshidrogenación oxidativa. Preferiblemente, se alimenta una corriente de alimentación que comprende el compuesto de fórmula (I) junto con una corriente de oxidante puro o diluido, a un reactor de deshidrogenación que contiene el catalizador de deshidrogenación oxidativa en condiciones eficaces para producir una corriente de producto que comprenda al menos un compuesto de fórmula (II).

El catalizador de deshidrogenación oxidativa comprende uno o más metales nobles del Grupo VIII soportados sobre un soporte de fluoruro de metal u oxifluoruro de metal o uno o más catalizadores de oxifluoruro de metal. Se describieron anteriormente ejemplos no limitantes de dichos catalizadores y son evidentes para un experto ordinario en la materia. En algunas realizaciones, el catalizador comprende el metal noble en una cantidad de desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1% en peso.

Los agentes oxidantes incluyen compuestos que transfieren fácilmente átomos de oxígeno o una sustancia que gane electrones en una reacción química redox. Ejemplos no limitantes de agentes oxidantes incluyen O_2 , CO_2 y N_2O , etc., como es evidente para un experto ordinario en la materia. En algunas realizaciones, la concentración de agente oxidante en la materia prima está en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a 20% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1 a 5% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3% en peso.

Se espera que se puedan usar otros muchos catalizadores dependiendo de los requerimientos de realizaciones particulares a la vista de las explicaciones contenidas en las mismas. Por supuesto, se pueden usar dos o más de estos catalizadores u otros catalizadores no citados en la presente memoria, en combinación.

Mientras se considera que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción en deshidrogenación oxidativa catalítica, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, se prefiere generalmente que la temperatura de reacción sea de aproximadamente 300°C a aproximadamente 700°C. Las temperaturas de reacción preferidas pueden oscilar de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600°C y más preferiblemente de aproximadamente 450°C a aproximadamente 550°C.

En general, también se considera que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se esté usando y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, super-atmosférica, atmosférica o a vacío y en algunas realizaciones preferidas es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 atm.

De manera similar, se considera que puede usarse una amplia variedad de tiempos de contacto de los agentes reaccionantes con el catalizador dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado. En algunas realizaciones preferidas, sin embargo, el tiempo de reacción puede oscilar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos.

Preparación de catalizador

Aunque se considera que la preparación de los catalizadores de la presente invención puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido en la técnica, en una realización el catalizador se prepara preferiblemente por un método que comprende las etapas de: (a) poner en contacto al menos una sal de metal, al menos un disolvente y un fluoruro de metal u oxifluoruro de metal para formar una suspensión; (b) retirar el disolvente de la suspensión para formar un polvo exento de disolvente; (c) opcionalmente calcinar el polvo; (d) transformar el polvo en un catalizador soportado y (e) poner en contacto el catalizador soportado con una composición gaseosa que comprende H_2 para activar el catalizador soportado, en el que el catalizador soportado activado comprende aproximadamente 90 a aproximadamente 99,5% en peso de fluoruro de metal u oxifluoruro de metal y aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 por ciento en peso de un metal de valencia cero procedente de la sal de metal. En una realización preferida, el método comprende las etapas de: (a) disolver una sal de componente de metal (por ej., $Pd(NO_3)_2$, $PdCl_2$ o Pd) en un disolvente adecuado para formar una disolución; (b) añadir una cantidad adecuada de oxifluoruro de metal o fluoruro de metal a dicha disolución para formar una suspensión; (c) eliminar el disolvente de la suspensión para formar una pasta; (d) secar la pasta para formar polvo sin disolvente; (e) calcinar el polvo sin disolvente en flujo de N_2 durante aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas a aproximadamente 300 a aproximadamente 500°C; (f) moler el polvo calcinado a un estado finamente dividido; (g) *palletizing* el polvo fino en comprimidos y (h) reducir los botones de catalizador en H_2 o flujo de H_2 diluido durante aproximadamente 2 a aproximadamente 4 horas a aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C previamente a su uso.

El método para preparar una composición de catalizador de oxifluoruro de metal comprende: (a) mezclar uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal con el agua para formar una suspensión; (b) retirar sustancialmente el agua de la suspensión para formar un residuo sólido; (c) calcinar la composición de residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar calcinación sustancial; (d) moler la muestra calcinada en polvo fino,

(e) peletizar el polvo fino para formar gránulos y (G) poner en contacto los gránulos con HF en condiciones suficientes para convertir uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal en un oxifluoruro de metal.

Se cree que, en algunas realizaciones, puede ser posible que transcurra la deshidrogenación catalítica o la deshidrogenación oxidativa catalítica en presencia de un catalizador de fluoruro de metal. El método para preparar un catalizador de fluoruro de metal comprende: (a) añadir uno o más de un hidróxido, un óxido o un carbonato de un metal a una disolución acuosa de fluoruro de hidrógeno y hacerlo reaccionar para formar una suspensión de un fluoruro de metal; (b) retirar sustancialmente el agua de la suspensión para formar un residuo sólido; (c) calcinar la composición de residuo sólido en condiciones suficientes para efectuar calcinación sustancial; (d) moler la muestra calcinada en polvo fino y (e) peletizar el polvo fino para formar gránulos de la composición de catalizador.

Regeneración del catalizador

Tanto en la deshidrogenación catalítica como en la deshidrogenación oxidativa catalítica, se considera que la cantidad de catalizador usada variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada una. También se considera que después del uso durante un periodo de tiempo en la etapa de conversión, la actividad del catalizador puede disminuir. Cuando esto ocurre, se puede regenerar el catalizador. Aunque se considera que la regeneración del catalizador puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, el catalizador es regenerado preferiblemente haciendo pasar aire u oxígeno diluido con nitrógeno por el catalizador a temperaturas de desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 600°C, preferiblemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C, durante de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente tres días, seguido opcionalmente por (1) tratamiento con HF a temperaturas de desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C, para catalizadores de oxifluoruro de metal o (2) tratamiento con H₂ a temperaturas de desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C, para catalizadores de metales nobles del Grupo VIII. En algunas realizaciones, la concentración de oxígeno en un flujo de oxígeno/nitrógeno usado para regeneración puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3% en peso.

Conversión de pentafluoropropenos en compuestos de fórmula (II) al tiempo que se limita sustancialmente la producción de 3,3,3-trifluoropropeno.

La presente invención implica en un aspecto, métodos para convertir pentafluoropropenos en al menos un compuesto de fórmula (II), que comprenden: (a) convertir al menos un pentafluoropropeno, preferiblemente CF₃CF=CHF ("HFO-1225ye"), en presencia de un catalizador de hidrogenación en un primer producto de reacción que comprende al menos un pentafluoropropano, preferiblemente CF₃CHFCH₂F ("HFC-245eb") y (b) convertir al menos dicho pentafluoropropano en presencia de un catalizador de deshidrofluoración en al menos un compuesto de fórmula (II). Los solicitantes han encontrado que dicho primer producto de reacción comprende compuestos de fórmula (I) que se generan en la etapa (a) por la hidrodesfluoración de dichos pentafluoropropanos. Los solicitantes han llegado a reconocer además que se forman cantidades importantes de 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1234zf) como subproducto en la etapa (b) por la deshidrofluoración de al menos un compuesto de fórmula (I), reduciéndose de ese modo la selectividad para los compuestos de fórmula (II). De acuerdo con esto, un aspecto de la presente invención se refiere a métodos para convertir pentafluoropropenos, preferiblemente HFO-1225ye, en compuestos de fórmula (II) en los que la producción de HFO-1234zf está sustancialmente limitada.

En realizaciones preferidas, el método inventivo comprende tratar una primera corriente de reacción que comprende pentafluoropropeno, preferiblemente HFO-1225ye, a una corriente de producto final que comprende al menos un compuesto de fórmula (II), en el que dichas condiciones son eficaces para limitar sustancialmente la concentración de HFO-1234zf presente en dicha corriente de producto final. Preferiblemente, la concentración de dicha HFO-1234zf en dicha corriente de producto final está limitada sustancialmente a una concentración menor que aproximadamente 100 partes por millón, preferiblemente menor que aproximadamente 40 partes por millón e incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 20 partes por millón.

En algunas realizaciones preferidas, dicha etapa de tratamiento comprende las etapas de: (a) hidrogenar catalíticamente dicho pentafluoropropeno en dicha primera corriente de reacción para obtener una primera corriente de compuesto intermedio que comprenda pentafluoropropano, preferiblemente HFC-245eb y al menos un compuesto de fórmula (I) y (b) separar al menos dicho compuesto de fórmula (I) de dicha primera corriente de compuesto intermedio para obtener una corriente de compuesto intermedio separada y una segunda corriente de compuesto intermedio, en la que dicha corriente de compuesto intermedio separada comprende una mayor concentración de al menos dicho compuesto de fórmula (I) que dicha segunda corriente de compuesto intermedio. En algunas realizaciones preferidas, el método comprende además las etapas de: (c) deshidrofluorar dicha segunda corriente de compuesto intermedio en condiciones eficaces para producir al menos un compuesto de fórmula (II) y/o (d) convertir dicha corriente de compuesto intermedio separada en condiciones eficaces para producir dicha corriente de producto final que comprende al menos un compuesto de fórmula (II).

Preferiblemente, dicha etapa (a) de hidrogenación catalítica comprende exponer dicho pentafluoropropeno a un catalizador de hidrogenación soportado en presencia de hidrógeno, en la que dicho catalizador de hidrogenación soportado comprende preferiblemente un metal de valencia cero dispuesto sobre un soporte. Ejemplos no limitantes de metales de valencia cero adecuados incluyen Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el catalizador de hidrogenación soportado comprende metal de valencia cero en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso. En realizaciones en las que el metal de valencia cero comprende un metal noble, tal como Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, etc., el catalizador de hidrogenación soportado comprende dichos metales en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en peso. Los soportes adecuados se caracterizan por ser resistentes al ataque de HF durante la reacción y resistentes a ataque de agente oxidante durante la regeneración. Ejemplos no limitantes de dichos soportes incluyen alfa-álumina (también conocida como alúmina de corindón), fluoruros de metal y oxifluoruros de metal. Mientras se considera que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando, la reacción se puede conducir a una temperatura de desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C y más preferiblemente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C. Mientras también se considera que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando, la reacción puede conducirse a presiones que varían de presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío.

Preferiblemente, dicha etapa (b) de separación comprende retirar al menos una porción, preferiblemente al menos aproximadamente 50% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90% de al menos dicho compuesto de fórmula (I) de dicha primera corriente de compuesto intermedio, preferiblemente por destilación. En algunas realizaciones preferidas, la etapa de destilación se conduce en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío. Preferiblemente, la presión es menor que 2 MPa de manómetro (aproximadamente 300 psig), más preferiblemente menor que aproximadamente 1 MPa de manómetro (aproximadamente 150 psig) e incluso más preferiblemente menor que 0,7 MPa de manómetro (100 psig). Se pueden seleccionar temperaturas de operación de destilación adecuadas a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria y a la vista de condiciones de operación de allí, tales como la presión de la columna de destilación. Más ejemplos de dichos métodos de separación serán evidentes para un experto en la materia.

Preferiblemente, dicha etapa (c) de deshidrofluoración comprende hacer reaccionar dicha segunda corriente de compuesto intermedio con una disolución cáustica fuerte o en presencia de un catalizador de deshidrofluoración. En realizaciones preferidas, se hace reaccionar la segunda corriente de compuesto intermedio en una disolución cáustica que comprende KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaO a una temperatura elevada en un reactor de fase líquida. En algunas realizaciones, la disolución cáustica es un líquido (por ej., una disolución, dispersión, emulsión o suspensión, etc.). En algunas realizaciones, la concentración cáustica de la disolución cáustica es de aproximadamente 2 a aproximadamente 100% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 90% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso. Mientras se considera que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando, la reacción puede conducirse a una temperatura de desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C e incluso más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 70°C. Mientras se considera que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando, la reacción puede conducirse a presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío. En otras realizaciones preferidas, se hace reaccionar la segunda corriente de producto intermedio en presencia de un catalizador de deshidrofluoración que comprende Cr_2O_3 fluorado, Al_2O_3 fluorado y/o AlF_3 a una temperatura elevada en un reactor de fase gaseosa.

Preferiblemente, dicha etapa (d) de conversión comprende deshidrogenación catalítica o deshidrogenación oxidativa catalítica que comprende los catalizadores y las condiciones descritas con detalle anteriormente.

Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos para el fin de ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de los mismos.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la deshidrogenación catalítica de HFC-254eb. Se cargó un reactor de tubos de acero inoxidable (D. E. 1,9 cm x D. I. 1,59 cm x L 58,4 cm; D. E. 0,75" x D. I. 0,625" x L 23,0") con 20 cc de 0,5% en peso de gránulos de catalizador de $\text{Pt}/\text{AlO}_{0,75}\text{F}_{1,50}$. Se calentó el reactor mediante un horno de tubo dividido de 30 cm (12"). Se usó un termopar multipunto, insertado por el lecho catalítico, para medir las temperaturas del lecho catalítico. Las condiciones de operación de un funcionamiento típico incluían una relación molar de H_2 a HFC-254eb de 0,25, un tiempo de contacto de 30 segundos, a presión atmosférica y una temperatura de reacción de 600°C. Se analizó el efluente en una CG en línea para determinar la tasa de conversión de HFC-254eb y la selectividad de HFO-1234yf. Después de 2 horas de reacción, se determinó que la tasa de conversión de HFC-254eb y la selectividad de HFO-

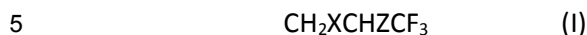
1234yf eran 31% y 94%, respectivamente.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo ilustra la deshidrogenación catalítica oxidativa de HFC-254eb. Se cargó un reactor de tubos de acero inoxidable (D. E. 1,9 cm x D. I. 1,59 cm x L 58,4 cm; D. E. 0,75" x D. I. 0,625" x L 23,0") con 20 cc de 25% en peso de gránulos de catalizador de $\text{MgO}_{0,33}\text{F}_{1,33}$ -75% en peso de $\text{AlO}_{0,75}\text{F}_{1,50}$. Se calentó el reactor mediante un horno de tubo dividido de 30 cm (12"). Se usó un termopar multipunto, insertado por el lecho catalítico, para medir las temperaturas del lecho catalítico y en la parte de arriba del lecho catalítico. Las condiciones de operación de un funcionamiento típico incluían una relación molar de O_2 a HFC-254eb de 0,5, un tiempo de contacto de 30 segundos, a presión atmosférica y una temperatura de reacción de 500°C. Se analizó el efluente por una CG en línea para 10 determinar la tasa de conversión de HFC-254eb y la selectividad de HFO-1234yf. Después de 2 horas de reacción, se determinó que la tasa de conversión de HFC-254eb y la selectividad de HFO-1234yf eran 15% y 51%, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar compuestos orgánicos fluorados, que comprende convertir al menos un compuesto de fórmula (I):



en al menos un compuesto de fórmula (II):



donde X y Z son cada uno independientemente H o F, con la condición de que X y Z no sean iguales, en el que la etapa de conversión comprende exponer dicho compuesto de fórmula (I) a un catalizador de deshidrogenación o combinación de catalizadores de deshidrogenación seleccionados del grupo que consiste en uno o más catalizadores de oxifluoruro de metal, un metal noble del Grupo VIII sobre un soporte de fluoruro de metal u oxifluoruro de metal y combinaciones de éstos.

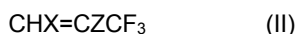
2. El método según la reivindicación 1, en el que dichos uno o más metales nobles del Grupo VIII se seleccionan del grupo que consiste en Pt, Rh, Ru, Pd, Ir y combinaciones de éstos.

3. El método según la reivindicación 1, en el que dicho fluoruro de metal y dicho oxifluoruro de metal se seleccionan del grupo que consiste en fluoruros y oxifluoruros de Ni, Co, Mg, Zr, Al, Ga, Cr, La, Y, Fe y combinaciones de éstos.

4. El método según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de fluoruro de metal y dicho oxifluoruro de metal se selecciona del grupo que consiste en fluoruros y oxifluoruros de Ni, Co, Mg y combinaciones de éstos.

5. El método según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de conversión comprende además exponer dicho compuesto de fórmula (I) a uno o más agentes oxidantes seleccionados del grupo que consiste en O_2 , CO_2 , N_2O y mezclas de los mismos.

6. Un método para convertir una primera corriente de reacción que comprende al menos un pentafluoropropeno en una corriente de producto final que comprenda al menos un compuesto de fórmula (II):

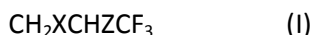


en el que X y Z son cada uno independientemente H o F, con la condición de que X y Z no sean iguales, que comprende tratar dicha primera corriente de reacción en condiciones eficaces para convertir al menos dicho pentafluoropropeno en al menos un compuesto de fórmula (II);

en el que dichas condiciones son eficaces para limitar sustancialmente la concentración de 3,3,3-trifluoropropeno formado en dicha corriente de producto final a menos de aproximadamente 40 partes por millón y

en el que dicha etapa de tratamiento comprende:

(a) hacer reaccionar al menos dicho pentafluoropropeno para obtener una primera corriente de producto que comprenda al menos un pentafluoropropano y al menos un compuesto de fórmula (I):



en el que X y Z son cada uno independientemente H o F, con la condición de que X y Z no sean iguales;

(b) separar al menos dicho compuesto de fórmula (I) de dicha primera corriente de producto para obtener una corriente de producto separada y una segunda corriente de reacción, en el que dicha corriente de producto separada comprende un porcentaje en peso mayor de al menos dicho compuesto de fórmula (I) que dicha segunda corriente de reacción y

(d) hacer reaccionar dicha corriente de producto separada en condiciones eficaces para producir al menos dicho compuesto de fórmula (II), en el que dicha etapa de reacción comprende exponer al menos dicho compuesto de fórmula (I) a un catalizador de deshidrogenación o combinación de catalizadores a deshidrogenación seleccionados del grupo que consiste en uno o más catalizadores de oxifluoruro de metal, un metal noble del Grupo VIII sobre un

soporte de fluoruro de metal u oxifluoruro de metal y combinaciones de éstos.

7. El método según la reivindicación 6, que comprende además (c) hacer reaccionar dicha segunda corriente de reacción en condiciones eficaces para producir al menos dicho compuesto de fórmula (II).

5 8. El método según la reivindicación 6, en el que dichos uno o más metales nobles del Grupo VIII se seleccionan del grupo que consiste en Pt, Rh, Ru, Pd, Ir y combinaciones de éstos y en el que dicho fluoruro de metal y oxifluoruro de metal se seleccionan del grupo que consiste en fluoruros y oxifluoruros de Ni, Co, Mg, Zr, Al, Ga, Cr, La, Y, Fe y combinaciones de éstos.

10 9. El método según la reivindicación 6, en el que dicha etapa (d) de reacción comprende además exponer al menos dicho compuesto de fórmula (I) a uno o más agentes oxidantes seleccionados del grupo que consiste en O₂, CO₂, N₂O y mezclas de los mismos.