

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 060**

51 Int. Cl.:

B01J 27/128 (2006.01)

B01J 27/122 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2010 PCT/US2010/045827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11028415**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2010 E 10814166 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2473275**

54 Título: **Catalizadores para hidrogenación de fluoroolefinas**

30 Prioridad:

04.09.2009 US 554559

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

25.10.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU y

TUNG, HSUEH, S.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 639 060 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

Catalizadores para hidrogenación de fluoroolefinas.

Antecedentes

1. Campo de la invención:

5 La presente invención se refiere al uso de catalizadores para hidrogenar olefinas. Más en particular, esta invención se refiere al uso de catalizador soportado para hidrogenar fluoroolefinas.

2. Descripción de la técnica anterior:

10 La hidrogenación catalítica de fluoroolefinas se usa con frecuencia en la producción de hidrofluorocarbonos como productos y/o compuestos intermedios útiles. Varios metales, tales como Pd, soportados sobre un sustrato han sido reconocidos desde hace mucho tiempo como catalizadores de hidrogenación altamente eficaces. Estos catalizadores son eficaces en particular en reacciones en fase gaseosa.

15 En algunas reacciones, la eficacia de estos catalizadores puede aumentarse por incorporación de al menos un metal con valencia cero sobre un sustrato de soporte. Los materiales tales como alúmina, sílice, titania y circonia, así como óxido de titanio, óxido de magnesio y óxido de circonio son sustratos conocidos para ciertos catalizadores de hidrogenación. (Patente de EE. UU. 5.089.454). Knunyants et al. (véase, Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1960) 1412-1418) se refiere a un catalizador de Pd/Al₂O₃ usado para catalizar la hidrogenación de CF₃CF=CF₂ (HFP) a CF₃CHFCHF₂ (236ea) y CF₃CF=CHF (1225ye) a CF₃CHFCH₂F (245eb). Sin embargo, debido a la existencia de escisión hidrogenolítica del enlace carbono-flúor, se genera una pequeña cantidad de HF durante la reacción, que ataca a la alúmina, sílice, titania y circonia que se conocen como el portador normal de paladio, causando el cambio de la estructura del catalizador y la desactivación del catalizador. La patente japonesa JP 3543863 explica el uso de un catalizador de Pd/carbono que es resistente al ataque de HF para la hidrogenación de HFP a 236a. La patente de EE. UU. 5396000 explica el uso de un catalizador de Pd/carbono para la hidrogenación de 1225ye a 245eb. Sin embargo, estos catalizadores de metal soportados sobre carbono no pueden regenerarse una vez desactivados. Por lo tanto, hay necesidad de un nuevo tipo de catalizador que no sólo sea resistente al ataque de HF, sino que se pueda también regenerar una vez desactivado para la hidrogenación de fluoroolefinas.

20 La patente internacional WO-2008/054778 se refiere a la síntesis de compuestos fluorados tales como HFO-1234yf. La patente de EE. UU. 4.873.381 se refiere a un procedimiento para la fabricación de 1,1,1,2-tetrafluoroetano por la hidrodeshalogenación en fase de vapor de 1,1,1,2-tetrafluorocloroetano. La patente de EE. UU. 2002/045671 se refiere a la síntesis de hidrocarburos usando reacciones de Fischer-Tropsch. La patente de EE. UU. 5.919.994 se refiere a procedimientos para disminuir la relación cloro a carbono para hidrocarburos halogenados que contienen cloro y de 1 a 6 átomos de carbono. La patente de EE. UU. 2.943.128 se refiere a procedimientos y catalizadores para isomerizar parafinas normales. La patente europea EP-0 053 657 se refiere a la preparación de clorotrifluoroetileno y trifluoroetileno.

Sumario de la invención

35 Los solicitantes encontraron inesperadamente que los catalizadores de metal soportados sobre oxifluoruros metálicos y ciertos fluoruros metálicos proporcionan actividad estable para la hidrogenación de fluoroolefinas, mientras que los soportados sobre óxidos metálicos presentan actividad inestable.

40 De acuerdo con esto, la presente invención se refiere al uso de un artículo de fabricación para catalizar la hidrogenación de una fluoroolefina a un hidrofluorocarbono, comprendiendo dicho artículo de fabricación (a) un soporte sólido que comprende un oxifluoruro de metal o un fluoruro de metal, en el que dicho fluoruro de metal se selecciona del grupo que consiste en CrF₃, TiF₄ y ZrF₄ y (b) al menos un metal elemental dispuesto sobre, o dentro de, dicho soporte, preferiblemente en el que dicho metal elemental está presente en una cantidad de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total del metal y soporte, en el que: la fluoroolefina es CF₃CF=CF₂ (1216) y el hidrofluorocarbono es CF₃CHFCHF₂ (236ea); la fluoroolefina es CF₃CF=CHF (Z/E-1225ye) y el hidrofluorocarbono es CF₃CHFCH₂F (245eb); la fluoroolefina es CF₃CH=CF₂ (1225zc) y el hidrofluorocarbono es CF₃CH₂CHF₂ (245fa); la fluoroolefina es CF₃CH=CHF (trans/cis-1234ze) y el hidrofluorocarbono es CF₃CH₂CH₂F (254fb) o la fluoroolefina es CF₃CF=CH₂ (1234yf) y el hidrofluorocarbono es CF₃CHFCH₃ (254eb).

50 En algunas realizaciones preferidas, el portador del catalizador es seleccionado del grupo que consiste en oxifluoruros de Al, Cr, Ti, Zr, Mg, etc., o fluoruros de metal seleccionados del grupo que consiste en CrF₃, TiF₄ y ZrF₄. Ejemplos no limitantes de metales elementales incluyen Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au y cualquier combinación de los mismos.

55 Según otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un método para preparar un catalizador que comprende (a) poner en contacto al menos una sal metálica, al menos un disolvente y un fluoruro de metal u oxifluoruro de metal para formar una suspensión; (b) retirar dicho disolvente de dicha suspensión para formar un

polvo sin disolvente; (c) opcionalmente calcinar dicho polvo; (d) transformar dicho polvo en un catalizador soportado y (e) poner en contacto dicho catalizador de soporte con una composición gaseosa que comprende H₂ para activar dicho catalizador soportado, en el que dicho catalizador soportado activado comprende aproximadamente 90 a aproximadamente 99,95 por ciento 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 dicha sal metálica. En una realización preferida, comprendiendo el método las etapas de (a) disolver una sal de componente de metal (por ej., Pd(NO₃)₂, PdCl₂ para 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 dicha suspensión para formar una pasta; (d) secar dicha pasta para formar polvo sin disolvente; (e) calcinar dicho polvo sin disolvente en flujo de N₂ durante 2 a 8 horas a 300-500°C; (f) moler el polvo calcinado a un estado finamente dividido; (g) granular dicho polvo fino en comprimidos y (h) reducir dichos gránulos de catalizador en H₂ o flujo de H₂ diluido durante 2 a 4 horas a 150-250°C previamente a su uso.

Según otro aspecto más de la presente descripción, se proporciona un método para hidrogenar un compuesto que comprende poner en contacto un agente reaccionante que comprende una olefina que tiene al menos un enlace carbono-flúor con un catalizador de hidrogenación soportado en las condiciones de reacción eficaces para formar un producto de reacción que comprenda un derivado hidrogenado de dicha olefina, en el que dicho catalizador de hidrogenación soportado comprende (a) un metal elemental seleccionado de Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au y cualquier combinación de los mismos y (b) un soporte que comprende al menos aproximadamente 75% en peso de un fluoruro de metal seleccionado del grupo que consiste en oxifluoruro de magnesio (II), oxifluoruro de aluminio (III), oxifluoruro de cromo (III), oxifluoruro de titanio (IV) y oxifluoruro de circonio (IV). Una realización preferida de este método comprende las etapas de (a) añadir hidrógeno y una fluoroolefina a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación y (b) hacer reaccionar dicha fluoroolefina con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir un hidrofluorocarbono. Ejemplos no limitantes de hidrofluorocarbonos que pueden ser producidos por la hidrogenación de ciertas fluoroolefinas incluyen 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (254fa) y 1,1,1,2-tetrafluoropropano (254eb).

Descripción detallada

Según una realización preferida de la invención, se emplean catalizadores de metal soportados seleccionados en la hidrogenación de fluoroolefinas a hidrofluorocarbonos, como se define en la reivindicación 1. Ejemplos no limitantes de componentes metálicos incluyen Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au, etc. La carga metálica puede variarse dentro de un amplio intervalo, por ejemplo, desde 0,05 – 10% en peso. Sin embargo, para metales nobles tales como Ru, Ph, Pd, Pt, Ir, etc., la carga metálica es preferiblemente menor que 5% en peso y más preferiblemente menor que 1 % en peso. Hay dos clases de soportes de catalizador útiles en la presente invención: (i) oxifluoruros de metal y (ii) fluoruros de metal seleccionados de CrF₃, TiF₄ y ZrF₄.

En algunas realizaciones preferidas, el soporte de catalizador son los oxifluoruros de metales, preferiblemente metales bi-, tri- y tetravalentes, más preferiblemente metales tri- y tetravalentes y lo más preferiblemente metales trivalentes. Los metales de componente incluyen, pero no se limitan a, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺. En una realización, los oxifluoruros de metal se preparan por fluoración de los correspondientes óxidos metálicos con HF durante un tiempo suficientemente largo a una temperatura mayor que la temperatura de reacción de hidrogenación de fluoroolefinas. El contenido en flúor en oxifluoruro de metal se determina principalmente, por lo tanto, por la temperatura adoptada en el procedimiento de fluoración. No tiene lugar más reacción entre dicho oxifluoruro de metal preparado y HF durante la hidrogenación catalítica de fluoroolefinas.

En algunas realizaciones preferidas, los soportes de catalizador son los fluoruros de metales, preferiblemente metales bi-, tri- y tetravalentes, más preferiblemente metales tri- y tetravalentes y lo más preferiblemente metales trivalentes. Los metales de componente incluyen Cr³⁺, Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺. En una realización, los fluoruros de metal se preparan haciendo reaccionar hidróxido de metal con ácido fluorhídrico. Puesto que el metal es fluorado totalmente, no se espera reacción entre el soporte de fluoruro de metal y HF generado como subproducto durante la hidrogenación de fluoroolefinas.

En algunas realizaciones, el catalizador es preparado por adición de la sal de un componente de catalizador metálico (por ej., Pd(NO₃)₂ o PdCl₂ para Pd) a una cantidad de disolvente suficiente para disolver o solubilizar sustancialmente la sal metálica. El disolvente preferido es uno en el que sea fácilmente soluble la sal metálica. La elección de disolvente puede variar dependiendo de las sales metálicas particulares. Ejemplos de disolventes que pueden usarse para la preparación de las composiciones de catalizador de la presente invención incluyen agua, alcoholes, éteres y mezclas de los mismos. Los alcoholes útiles incluyen alcoholes monohídricos y polihídricos. Los alcoholes más preferidos son los que son monohídricos y tienen 1 a 5 átomos de carbono. El disolvente más preferido es agua.

Un oxifluoruro de metal (por ej., AlO_xF_y) o fluoruro de metal (por ej., AlF₃) es añadido después a la disolución de dicha sal metálica para formar una suspensión. Después de la formación de la suspensión, se retira sustancialmente todo el disolvente para formar una masa sólida de una mezcla de dicha sal metálica y dicho oxifluoruro de metal (o

fluoruro de metal). Aunque puede retirarse el disolvente en una etapa, un método preferido es eliminar una porción del disolvente de la suspensión para formar una pasta y después va seguido de secado de la pasta para formar la masa sólida. Puede usarse cualquier técnica convencional para eliminar el disolvente. Los ejemplos de tales técnicas incluyen agitación vigorosa a temperaturas ambiente o elevadas, evaporación, sedimentación y decantación, centrifugación y filtración. Se prefiere eliminar por evaporación una cantidad deseada de disolvente para formar la pasta. Después la pasta es secada por cualquier método adecuado para formar un polvo suelto, sustancialmente sin disolvente. Los métodos preferidos para secar incluyen secado en estufa, lo más preferiblemente a temperaturas de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 120 °C y secado por pulverización. Que sea sin disolvente significa que menos de 1% en peso, preferiblemente aproximadamente 0,5% en peso o menos, más preferiblemente aproximadamente 0,1% en peso o menos y lo más preferiblemente nada de disolvente quedará con el polvo después de la eliminación de disolvente/secado. En la eliminación de disolvente, el polvo tomará la forma de una masa sólida (o polvo) de una mezcla de partículas de dicha sal metálica y dicho oxifluoruro de metal (o fluoruro de metal).

Opcionalmente, la masa sólida de la mezcla de dicha sal metálica y dicho polvo de oxifluoruro de metal (o fluoruro de metal) es calcinada después. La calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 750 °C, más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 600 °C y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. La calcinación puede llevarse a cabo opcionalmente además en presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno o argón.

Después de la calcinación, el polvo se muele opcionalmente además de manera que llegue a estar más finamente dividido. El polvo se granulará opcionalmente además para formar gránulos.

Los gránulos de catalizador se cargan después en un reactor y previamente a su uso se reducen en hidrógeno o flujo de hidrógeno diluido durante 2 - 4 horas a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 °C, más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 °C y lo más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 °C.

También puede ser ventajoso regenerar de manera periódica el catalizador después de un uso prolongado mientras está colocado en el reactor. La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido en la técnica. Un método es hacer pasar oxígeno u oxígeno diluido con nitrógeno por el catalizador a temperaturas de aproximadamente 200°C a aproximadamente 600°C (preferiblemente aproximadamente 350°C a aproximadamente 450°C) durante aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días seguido por tratamiento de reducción en hidrógeno o flujo de hidrógeno diluido durante 2 - 4 horas a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 500°C (preferiblemente aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C).

Aunque se considera que la hidrogenación de fluoroolefinas puede realizarse en operación discontinua, se prefiere que la reacción de hidrogenación sea llevada a cabo como una operación sustancialmente continua. Además, mientras es posible que la reacción de hidrogenación pueda implicar en algunas realizaciones una reacción en fase líquida, se considera que en realizaciones preferidas la reacción de hidrogenación comprende e incluso más preferiblemente consiste en, al menos dos fases de reacción en fase de vapor.

Con respecto al número de fases de reacción, los solicitantes han encontrado sorprendentemente y han encontrado inesperadamente que pueden conseguirse conversión y selectividad de la reacción total en niveles relativamente altos mediante el uso de al menos dos fases de reacción, en la que la primera fase de reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para conseguir una primera tasa relativamente baja de conversión para producir un efluente de reacción de la primera fase y al menos una segunda fase de reacción que se alimente por al menos una porción de dicho efluente de la primera fase y que se realice en condiciones eficaces para conseguir una segunda tasa de conversión mayor que dicha primera tasa. Preferiblemente, las condiciones de reacción se controlan en cada una de las fases primera y segunda para conseguir la conversión deseada de acuerdo con la presente invención. Como se usa en la presente memoria, el término "condiciones de reacción" se destina a incluir el singular y significa control de uno o más parámetros de tratamiento cualesquiera que puedan modificarse por el operador de la reacción para producir la conversión del material de alimentación según las explicaciones contenidas en la presente memoria. A modo de ejemplo, pero no como limitación, se puede controlar o regular la conversión del material de alimentación controlando o regulando uno o más cualesquiera de lo siguiente: la temperatura de la reacción, el caudal de los agentes reaccionantes, la presencia de diluyente, la cantidad de catalizador presente en el recipiente de reacción, la forma y el tamaño del recipiente de reacción, la presión de la reacción y una combinación cualquiera de estos y otros parámetros del procedimiento que puedan estar disponibles y sean conocidos para los expertos en la materia a la vista de la descripción contenida en la presente memoria.

Los solicitantes han encontrado que en realizaciones preferidas, la etapa de controlar la conversión en la primera fase de la reacción de hidrogenación se consigue por la selección y el control razonables de la cantidad de catalizador presente en la primera fase de reacción respecto a la tasa de alimentación de uno o más de los agentes reaccionantes y/o por selección y control razonables de la temperatura de reacción y preferiblemente por selección y control razonables de los estos dos parámetros del procedimiento. La etapa de selección razonable de la cantidad de catalizador que se tiene que usar en la primera fase de reacción incluye la etapa de estimar la cantidad de

5 catalizador necesaria teóricamente para convertir el 1000% del material de alimentación. Dicha estimación puede obtenerse por cualquiera y por todos los métodos conocidos para preparar dicha estimación, que debería ser evidente para los expertos en la materia a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria. Además, la etapa de selección razonable de la cantidad de catalizador también puede implicar realizar estudios comparativos, piloto o similares para determinar la cantidad del catalizador particular que se esté usando que es requerida para convertir el 100% del material de alimentación con la tasa de alimentación en otros parámetros del procedimiento que hayan sido elegidos de otro modo. Basándose en esta estimación, las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen entonces la etapa de proporcionar en la primera fase de reacción una cantidad de catalizador que está sustancialmente por debajo de la cantidad requerida para conversión del 100% e incluso más preferiblemente es suficientemente baja para dar como resultado una conversión de la olefina de alimentación desde aproximadamente 10% a aproximadamente 60%, más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 40% e incluso más preferiblemente de aproximadamente 10% a 25%. Una vez más, los expertos en la materia apreciarán que la etapa de elegir de manera razonable la cantidad de catalizador puede incluir además realizar estudios comparativos, piloto u otros, adicionales, con la cantidad reducida de catalizador y ajustar la cantidad de catalizador de acuerdo con esto. Se considera que todos esos estudios y estimaciones pueden conseguirse sin experimentación excesiva a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria.

20 Los solicitantes han encontrado que la etapa de mantener una conversión relativamente baja de agente reaccionante según la presente invención en una primera fase de reacción presenta un efecto ventajoso sobre la selectividad de la reacción para el hidrofluorocarbono deseado. En otras palabras, aunque la cantidad de conversión que tiene lugar en la primera fase de reacción se controla para que esté muy por debajo de la que se desea para la etapa de hidrogenación total, los solicitantes han encontrado que se convierte un porcentaje mayor, mejorado, del material de alimentación en el hidrofluorocarbono deseado en la primera fase de reacción (es decir, se consigue selectividad mejorada) controlando la conversión como se describe en la presente memoria. Más específicamente, se prefiere en muchas realizaciones que la selectividad para el hidrofluorocarbono deseado en la primera fase de reacción sea al menos aproximadamente 80%, más preferiblemente al menos aproximadamente 90% e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 95% y en muchas realizaciones preferidas aproximadamente 97% o mayor.

30 En algunas realizaciones preferidas, la etapa de controlar la conversión en la primera fase de reacción incluye además retirar calor de la reacción por enfriamiento de al menos una porción de la mezcla de reacción. Se considera que los expertos en la materia podrán inventar sin experimentación excesiva y muchos medios y mecanismos lograr dicho enfriamiento a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria y que todos esos medios y mecanismos están en el alcance de la presente invención.

35 En realizaciones preferidas, al menos una porción del efluente de la primera fase de reacción se alimenta directamente u opcionalmente después de algún tratamiento adicional, a una segunda fase de reacción en que la fluoroolefina no reaccionada que queda en el efluente después de la primera fase de reacción se convierte en el hidrofluorocarbono según la presente invención. Más específicamente se prefiere que la segunda fase de reacción o las fases de reacción posteriores si las hay, operen en condiciones eficaces para convertir la fluoroolefina contenida en la corriente de alimentación a la segunda fase del reactor a una tasa de conversión que sea mayor que, y preferiblemente sustancialmente mayor que, el porcentaje de conversión en la primera fase de reacción. En algunas realizaciones preferidas, por ejemplo, el porcentaje de conversión en la segunda fase de reacción es desde aproximadamente 20% a aproximadamente 99%, dependiendo en gran parte del número total de fases de agente reaccionante usadas para efectuar la etapa de conversión total. Por ejemplo, en realizaciones que consisten en un sistema de reacción de dos fases, se considera que la conversión en la segunda fase de reacción es preferiblemente mayor que 95% e incluso más preferiblemente aproximadamente 100%. Sin embargo, como apreciarán los expertos en la materia a partir de las explicaciones contenidas en la presente memoria, dicha reacción de dos fases puede no ser suficiente para producir la selectividad deseada para el hidrofluorocarbono. En tales casos, está dentro del alcance de la presente invención que la etapa de conversión pueda comprender más de dos fases de reacción, incluyendo en algunas realizaciones tantas como 10 o más etapas de reacción.

50 El tamaño y la forma y otras características del propio recipiente de reacción pueden variar ampliamente con el alcance de la presente invención y se considera que el recipiente asociado a cada fase puede ser diferente de, o igual que, el recipiente asociado a las fases de reacción aguas arriba y aguas abajo. Además, se considera que todas las fases de la reacción pueden tener lugar en el interior de un único recipiente, siempre que se proporcionen medios y mecanismos necesarios para controlar la conversión. Por ejemplo, puede ser deseable en algunas realizaciones utilizar un reactor tubular único para cada fase de reacción proporcionando control de la conversión por selección razonable de la cantidad y/o distribución de catalizador por todo el reactor tubular. En tal caso, es posible controlar además la conversión en secciones diferentes del mismo reactor tubular controlando la cantidad de calor retirada de, o añadida a, secciones diferentes del reactor tubular.

60 Las composiciones catalíticas descritas en la presente invención son útiles en la conversión de fluoroolefinas en hidrofluorocarbonos. Puede usarse uno o más de los catalizadores de hidrogenación descritos en la presente invención para una o más de las fases de reacción según la presente invención. En algunas realizaciones preferidas, el catalizador comprende preferiblemente paladio soportado sobre oxifluoruro de aluminio.

- Así, algunas realizaciones de los métodos presentes comprenden poner en contacto una fluoroolefina y un agente de hidrogenación, tal como H₂, con una primera cantidad de catalizador en una primera fase de reacción para producir una corriente de reacción que comprenda hidrofluorocarbono(s), fluoroolefina e hidrógeno no reaccionados; poner en contacto al menos una porción de esta primera corriente de efluente con una segunda cantidad de catalizador en una segunda fase de reacción para producir un hidrofluorocarbono, en la que la segunda cantidad de catalizador es mayor que la primera cantidad de catalizador y en la que la conversión para la fluoroolefina es mayor en la segunda fase de la reacción.

La Tabla 1 explica ejemplos de hidrofluorocarbonos y fluoroolefinas a partir de los cuales pueden obtenerse (fluoroolefina en la columna a la izquierda y el correspondiente hidrofluorocarbono en la columna de la derecha).

Tabla 1

Fluoroolefinas	Hidrofluorocarbonos
1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno CF ₃ CF=CF ₂ (1216)	1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano CF ₃ CHFCHF ₂ (236ea)
1,2,3,3,3-pentafluoropropeno CF ₃ CF=CHF (Z/E-1225ye)	1,1,1,2,3-pentafluoropropano CF ₃ CHFCH ₂ F (245eb)
1,1,3,3,3-pentafluoropropeno CF ₃ CH=CF ₂ (1225zc)	1,1,1,3,3-pentafluoropropano CF ₃ CH ₂ CHF ₂ (245fa)
1,3,3,3-tetrafluoropropeno CF ₃ CH=CHF (trans/cis-1234ze)	1,1,1,3-tetrafluoropropano CF ₃ CH ₂ CH ₂ F (254fb)
2,3,3,3-tetrafluoropropeno CF ₃ CF=CH ₂ (1234yf)	1,1,1,2-tetrafluoropropano CF ₃ CHFCH ₃ (254eb)

Ejemplo

Lo siguiente es ejemplo de la invención y no debe interpretarse como limitante.

- Ejemplo 1: Hidrogenación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno sobre catalizadores de Pd soportados sobre un óxido de metal fluorado y fluoruro de metal.

- En el ejemplo 1, se compara en tres catalizadores de Pd soportados la eficacia de conversión en la hidrogenación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno (HFP). Más en particular, se comparó un Pd/AIO_xF_y al 1% en peso, según la presente invención con Pd/AlF₃ al 1% en peso y un Pd/MgF₂ al 1% en peso. Se cargaron 2 g de catalizador diluido con 20 ml de empaquetamiento Monel en un reactor tubular Monel de 1,9 cm (3/4") y se redujo in situ en flujo de H₂/N₂ al 10% durante 2 horas a 200°C. Se alimentó al reactor HFP a una velocidad de 10 g/h y se alimentó conjuntamente H₂ según una relación molar de H₂/HFP igual a 1,5. Como se muestra en la Tabla 2, el 1% en peso de catalizador de Pd/AIO_xF_y proporcionó una conversión de HFP de alrededor de 98% y una selectividad de 236ea de aproximadamente 99% a 100°C, el catalizador de Pd/AlF₃ al 1% presentó una conversión de HFP de alrededor de 80% y una selectividad de 236ea de aproximadamente 99,5% a 100°C y el de Pd/MgF₂ al 1% mostró una actividad próxima a 40% y una selectividad de 236ea de aproximadamente 97% a 150°C, que indica que los tres catalizadores son muy selectivos para formar 236ea.

Tabla 2 Hidrogenación de HFP sobre catalizadores de Pd soportados sobre fluoruro de metal

Catalizador	Temp.	Conversión, %	Selectividad, %	Selectividad, %	Selectividad, %
	(°C)	HFP	236ea	245eb	otros
Pd/AIO _x F _y * al 1%	100	97,6	98,9	0,6	0,5
Pd/AlF ₃ al 1%	100	80,4	99,6	0,4	0,0
Pd/MgF ₂ al 1%	150	38,6	97,0	1,5	1,5

* El soporte de AIO_xF_y se obtuvo por la fluoración de Al₂O₃ en flujo de HF/N₂ al 5,4% durante 2 horas a 400°C.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un artículo de fabricación para catalizar la hidrogenación de una fluoroolefina a un hidrofluorocarbono, comprendiendo dicho artículo de fabricación:
- 5 a. un soporte sólido que comprende un oxifluoruro de metal o un fluoruro de metal, en el que dicho fluoruro de metal es seleccionado del grupo que consiste en CrF_3 , TiF_4 y ZrF_4 y
- b. al menos un metal elemental dispuesto sobre, o dentro de, dicho soporte,
- en el que dicho metal elemental está presente en una cantidad desde 0,05 a 10 por ciento en peso basado en el peso total del metal y soporte y
- 10 en el que cuando la fluoroolefina es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (1216), el hidrofluorocarbono es $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ (236ea); cuando la fluoroolefina es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (Z/E-1225ye), el hidrofluorocarbono es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (245eb); cuando la fluoroolefina es $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (1225zc), el hidrofluorocarbono es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (245fa); cuando la fluoroolefina es $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (trans/cis-1234ze), el hidrofluorocarbono es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ (254fb) y cuando la fluoroolefina es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf), el hidrofluorocarbono es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ (254eb).
- 15 2. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho soporte sólido consiste en dicho oxifluoruro de metal seleccionado del grupo que consiste en oxifluoruro de magnesio (II), oxifluoruro de aluminio (III), oxifluoruro de cromo (III), oxifluoruro de titanio (IV) y oxifluoruro de circonio (IV) y dicho metal elemental es uno o más metales de valencia cero reducidos.
3. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho soporte sólido consiste en dicho fluoruro de metal y dicho metal elemental es uno o más metales de valencia cero reducidos.
- 20 4. El uso según las reivindicaciones 2 o 3, en el que dicho metal elemental es seleccionado del grupo que consiste en Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au y cualquier combinación de los mismos.
5. El uso según la reivindicación 4, en el que el metal elemental es seleccionado del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ir y combinaciones de los mismos y dicho metal elemental está presente en una cantidad desde 0,05 a menos de 5 por ciento en peso basado en el peso total del metal y soporte.
- 25 6. El uso según cualquier reivindicación precedente, en el que al menos dicho metal elemental comprende paladio y dicho soporte comprende oxifluoruro de aluminio.
7. El uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el uso comprende poner en contacto una fluoroolefina y un agente de hidrogenación con una primera cantidad del catalizador en una primera fase de reacción para producir una corriente de reacción que comprende hidrofluorocarbono(s), fluoroolefina y agente de hidrogenación no reaccionados; poner en contacto al menos una porción de esta primera corriente de efluente con una segunda cantidad del catalizador en una segunda fase de reacción para producir un hidrofluorocarbono, en el que la segunda cantidad de dicho metal elemental es mayor que la primera cantidad de dicho metal elemental y en el que la conversión a la fluoroolefina es mayor en la segunda fase de reacción.
- 30 8. El uso según la reivindicación 7, en el que el agente de hidrogenación comprende H_2 .
- 35