

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 322**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2010** **PCT/US2010/037179**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2010** **WO10141664**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2010** **E 10722509 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 2438033**

54 Título: **Proceso de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

03.06.2009 US 183674 P
30.10.2009 US 256341 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2017

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

72 Inventor/es:

NAPPA, MARIO, JOSEPH y
JACKSON, ANDREW

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 643 322 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

Proceso de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

Campo de la descripción

Esta descripción se refiere en general a métodos de síntesis de olefinas fluoradas.

5 Descripción de la técnica relacionada

La industria de los fluorocarbonos ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes de reemplazo para los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarburos (HCFC) que agotan la capa de ozono y que están siendo retirados como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para muchas aplicaciones ha sido la comercialización de compuestos de hidrofluorocarbono (HFC) para su uso como refrigerantes, disolventes, agentes extintores, agentes de soplado y propelentes. Estos nuevos compuestos, tales como los refrigerantes HFC HFC-134a y HFC-125, que son los más utilizados actualmente, tienen un potencial cero de agotamiento del ozono y, por lo tanto, no se ven afectados por la actual retirada reglamentaria consecuencia del Protocolo de Montreal.

Además de las preocupaciones por el agotamiento del ozono, el calentamiento global es otra preocupación medioambiental en muchas de estas aplicaciones. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones que cumplan tanto los estándares de depleción de bajo nivel de ozono como que tengan bajos potenciales de calentamiento global. Se cree que ciertas hidrofluoroolefinas cumplen ambos objetivos. Por lo tanto, existe una necesidad de procesos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluoroolefinas que no contienen cloro, que también tienen un bajo potencial de calentamiento global. También hay un interés considerable en el desarrollo de nuevos refrigerantes con un potencial reducido de calentamiento global para el mercado de los aires acondicionados móviles.

HFC-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) y HFC-1234ze ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$), ambos con un agotamiento nulo de ozono y un bajo potencial de calentamiento global, han sido identificados como refrigerantes potenciales. La Publicación de patente de Estados Unidos No. 2006/0106263 A1 describe la producción de HFC-1234yf mediante una deshidrofluoración en fase vapor catalítica de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ o $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, y de HFC-1234ze (mezcla de los isómeros *E*- y *Z*-) mediante una deshidrofluoración en fase gaseosa catalítica de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$.

La solicitud de patente internacional WO 2007/056194 A1 describe métodos para producir compuestos orgánicos fluorados, incluyendo hidrofluoropropenos, que comprende convertir un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ en al menos un compuesto de fórmula CF_3CZCH_2 , donde Z es independientemente H o F.

La solicitud de patente internacional WO 2008/008350 A2 describe un procedimiento para fabricar $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. El procedimiento implica el contacto de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ con un catalizador de oxifluoruro de cromo para obtener una mezcla de productos que comprende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, y la recuperación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ de la mezcla del producto.

La solicitud de patente internacional WO 96/41679 A1 y la solicitud de patente europea EP 1 495 801 A1 ambas se refieren a procedimientos para la producción de fluoruro de vinilo que comprenden poner en contacto 1,1-difluoroetano en la fase de vapor con un catalizador de cromo trivalente.

Existe una necesidad continua de procesos de fabricación más selectivos y eficientes para la producción de HFC-1234yf.

Compendio

En un aspecto, se describe un procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: deshidrofluorinar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de deshidrofluoración compuesto por óxido de cromo (III) y un metal alcalino, para producir una mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y recuperar dicho 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de la mezcla de productos producida en la deshidrofluoración.

La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativas solamente y no son restrictivas de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

45 Descripción detallada

En un aspecto, se describe el uso de un catalizador que comprende óxido de cromo (III) y un metal alcalino para deshidrofluorinar $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En otro aspecto, se describe un procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: deshidrofluorinar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de deshidrofluoración compuesto por óxido de cromo (III) y un metal alcalino, para producir una mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y recuperar dicho 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de la mezcla de productos producida en la deshidrofluoración. En una realización, la mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

comprende además menos de 20 partes por cien en base molar de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. En otra realización, la mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno comprende además menos de 10 partes por cien en base molar de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. En una realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo (III) y al menos 1000 ppm de metal alcalino. En otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo (III) y al menos 3000 ppm de metal alcalino. En otra realización más, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo y al menos 5000 ppm de metal alcalino. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo y al menos 1000 ppm de potasio. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,1% a 3% de boro y al menos 3000 ppm de metal alcalino. En otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 3000 ppm de metal alcalino. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 3000 ppm de sodio. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 2000 ppm de potasio.

Otras características y ventajas de una o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

Antes de abordar los detalles de las realizaciones que se describen a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

La deshidrofluoración catalítica de hidrofluorocarbonos para producir hidrofluoroolefinas se lleva a cabo normalmente en la fase de vapor usando un catalizador de deshidrofluoración. Los catalizadores de deshidrofluoración en fase de vapor son bien conocidos en la técnica. Estos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, compuestos metálicos sobre fluoruro de aluminio, compuestos metálicos sobre alúmina fluorada; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; carbono, carbón lavado con ácido, carbón activado, materiales carbonosos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, cinc y mezclas de los mismos.

En la preparación de HFC-1234yf por deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, es posible obtener HFC-1234yf o HFC-1234ze, dependiendo de qué par de átomos de flúor y de hidrógeno adyacentes se eliminan. Generalmente, el HFC-1234yf es el producto predominante, aunque dependiendo de las condiciones de reacción, los rendimientos de HFC-1234ze pueden ser de 10 pph o más en comparación con HFC-1234yf. También se ha encontrado que otro subproducto de la deshidrofluoración catalítica de $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) es $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) que puede ser muy difícil de separar de HFC-1234yf. Se cree que este producto surge a través de la re-adición de fluoruro de hidrógeno a HFC-1234yf en la dirección opuesta por la que fue eliminada. Aunque HFC-245cb puede ser deshidrofluorado catalíticamente a HFC-1234yf, en la práctica la deshidrofluoración de HFC-245cb requiere temperaturas más altas y un catalizador diferente. Dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción, la cantidad de HFC-245cb producida por isomerización puede ser tanto como de 30 a 60 partes por cien de HFC-1234yf, dando como resultado pérdidas de rendimiento significativas. La selectividad para la producción de HFC-1234yf puede expresarse como partes por cien del subproducto con respecto a la cantidad de HFC-1234yf. A modo de ejemplo, una mezcla de productos formada a partir de la deshidrofluoración de HFC-245eb que comprende 60% de HFC-1234yf, 20% de HFC-245cb y 3% de HFC-1234ze tendría 33 pph de HFC-245cb y 5 pph de HFC-1234ze.

Es posible deshidrofluorinar $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) a HFC-1234yf con alta selectividad y muy poca formación de HFC-245cb usando un catalizador que comprende óxido de cromo (III) y un metal alcalino. En una realización, el metal alcalino es al menos uno de sodio, potasio y cesio, o mezclas de los mismos.

En una realización, el catalizador comprende óxido de cromo (III) y una cantidad de metal alcalino efectivo para producir 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno produciendo menos de 20 pph sobre una base molar de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. La cantidad eficaz de metal alcalino requerida dependerá de cómo se distribuya dentro de la composición de catalizador. La cantidad eficaz de metal alcalino requerida depende también de qué metal alcalino se elige. Una cantidad efectiva de cesio es menor que una cantidad eficaz de potasio, que es menor que una cantidad eficaz de sodio.

En una realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo (III) y al menos 1000 ppm de metal alcalino. En otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo (III) y al menos 3000 ppm de metal alcalino. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende óxido de cromo y al menos 5000 ppm de metal alcalino. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,1% a 3% de boro y al menos 3000 ppm de metal alcalino. En otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 3000 ppm de metal alcalino. En aún otra realización, el catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 3000 ppm de sodio. En aún otra realización, el catalizador comprende óxido de cromo (III), de 0,5% a 2% de boro, y al menos 2000 ppm

de potasio. En una realización, el catalizador es una composición de cromo conocida como pigmento verde de Guignet.

5 En una realización, el catalizador de deshidrofluoración se puede preparar suspendiendo peletes preformados o partículas de catalizador de óxido de cromo (III) en una solución acuosa de una sal de metal alcalino, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio. La suspensión se deja luego secar.

En otra realización, el catalizador de deshidrofluoración se puede preparar suspendiendo polvo de óxido de cromo (III) con una solución acuosa de una sal de metal alcalino, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio. La suspensión se deja luego secar. En una realización, el catalizador de deshidrofluoración se prensó entonces, se molió en partículas y se tamizó a partículas de malla 12/20 (1,680 mm/0,841 mm).

10 En otra realización más, el catalizador se puede preparar fundiendo una mezcla de 3 partes a 16 partes de ácido bórico y 1 parte de dicromato de potasio a 500-800°C, enfriando la mezcla en aire, triturando el sólido para producir un polvo, hidrólisis, filtración, secado, molienda y tamizado. Numerosos ejemplos de la preparación del verde de Guignet se pueden encontrar en la técnica, incluyendo la patente de Estados Unidos 3.413.363.

La forma física del catalizador no es crítica y puede, por ejemplo, incluir peletes, polvos o gránulos.

15 En una realización, la deshidrofluoración catalítica puede llevarse a cabo adecuadamente con el punto de ajuste de temperatura del reactor en el intervalo de 250°C a 350°C. En otra realización, la deshidrofluoración catalítica se lleva a cabo con el punto de ajuste de temperatura del reactor en el intervalo de 250°C a 300°C. En una realización, el tiempo de contacto es típicamente de 1 a 450 segundos. En otra realización, el tiempo de contacto es de 10 a 120 segundos.

20 La presión de reacción puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. Generalmente, se prefieren las presiones cercanas a la atmosférica. Sin embargo, la deshidrofluoración se puede llevar a cabo de manera beneficiosa bajo presión reducida (es decir, presiones inferiores a una atmósfera).

25 En una realización, la deshidrofluoración catalítica se lleva a cabo en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón. La adición de un gas inerte se puede usar para aumentar el grado de deshidrofluoración. Son de destacar los procesos en los que la relación molar de gas inerte frente a hidrofluorocarbono sometido a deshidrofluoración es de 5:1 a 0,5:1. En una realización, el nitrógeno es el gas inerte.

30 El producto de reacción HFC-1234yf y cualquier HFC-245eb no convertido se recuperan del efluente que sale del reactor. El HFC-245eb no convertido puede reciclarse de nuevo al reactor para producir HFC-1234yf adicional. En una realización de esta invención, el HFC-245eb no convertido es reciclado de nuevo al reactor como su azeótropo con HF. La solicitud PCT publicada WO 2008/002501 presentada el 27 de junio de 2006 describe un azeótropo de HF/HFC-245eb. La patente de Estados Unidos 7.423.188 describe un azeótropo del isómero E de HFC-1234ze y HF y un método para separar el HFC-1234ze del azeótropo, y la patente de Estados Unidos 7.476.771 describe un azeótropo de HFC-1234yf y HF y un método para separar el HFC-1234yf del azeótropo. El HFC-1234ze puede recuperarse como un azeótropo de HF/HFC-1234ze. De forma similar, el HFC-1234yf se puede recuperar como un azeótropo de HF/HFC-1234yf. El HFC-1234ze puro y el HFC-1234yf puro pueden recuperarse adicionalmente de sus azeótropos HF usando métodos similares a los descritos en la patente de Estados Unidos 7.423.188 y la patente de Estados Unidos 7.476.771.

40 El reactor, o lecho de reactor, las columnas de destilación y sus líneas de alimentación asociadas, líneas de efluente y unidades asociadas utilizadas en la aplicación de los procedimientos de esta invención deben estar construidas de materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. Los materiales típicos de construcción, bien conocidos por la técnica de fluoración, incluyen aceros inoxidable, en particular del tipo austenítico, las conocidas aleaciones de níquel superior, tales como aleaciones de níquel-cobre Monel™, aleaciones a base de níquel Hastelloy™ y aleaciones de níquel-cromo Inconel™ y acero revestido de cobre.

45 Tal como se utiliza en la presente memoria, los términos "comprende", "comprendiendo", "incluye", "incluyendo", "tiene", "teniendo" o cualquier otra variación de la misma, pretenden cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a sólo aquellos elementos, sino que puede incluir otros elementos no expresamente enumerados o inherentes a tal procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique explícitamente lo contrario, "o" se refiere a un sistema inclusivo y/o no a uno exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B es satisfecha por cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente), y tanto A como B son verdaderos (o presentes).

55 También, el uso de "un" o "uno" se emplean para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse para incluir uno o al menos uno; y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

Los números de grupo correspondientes a las columnas dentro de la Tabla Periódica de los elementos utilizan la convención de "Nueva Notación" en el Manual CRC de Química y Física, 81ª Edición (2000-2001)).

Ejemplos

Los conceptos descritos en este documento se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos. En los ejemplos se pueden usar las siguientes abreviaturas o códigos:

CT = Tiempo de contacto

1234yf = $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

245eb = $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

1234ze = $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$

10 245cb = $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre un catalizador de óxido de cromo que comprende además boro, potasio y sodio.

Se rellenó un tubo Inconel™ (5/8 pulgada = 1,59 cm de diámetro exterior (OD)) con 6 cc (4,9 g) de óxido crómico hidratado (también conocido como Verde de Guignet) en forma de extrusión, que se trituró y tamizó a malla 12/20 (1,680 mm/0,841 mm). Un análisis típico de este catalizador indicó la siguiente composición: 54,5% de Cr, 1,43% de B, 3400 ppm de Na, 120 ppm de K. La temperatura del lecho de catalizador se elevó a 325°C y se purgó con nitrógeno (38 sccm, $6,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 120 minutos y luego a 300°C durante 80 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo a 27 sccm ($4,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{seg}$) y se alimentó HF a 9 sccm ($1,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 500 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 19 sccm ($3,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) y el flujo de HF se elevó a 15 sccm ($2,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 25 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 11 sccm ($1,8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) y el flujo de HF se elevó a 21 sccm ($3,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 4 sccm ($6,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) y el flujo de HF se elevó a 27 sccm ($4,5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se interrumpió entonces y el flujo de HF se elevó a 30 sccm ($5,0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) durante 160 minutos. Después de este periodo de activación, la temperatura del lecho de catalizador se cambió a las condiciones de reacción.

La temperatura del reactor se estabilizó a temperaturas de 250°C a 302°C, como se indica en la tabla siguiente, y $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se alimentó a 6,4 sccm ($1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{segundo}$). El $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se vaporizó a 41°C mientras se pasaba nitrógeno a través del vaporizador a 6,4 sccm ($1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{segundo}$). Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Los resultados en la Tabla 1 son un promedio de al menos dos inyecciones de GC en cada conjunto de condiciones. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

Tabla 1

% en mol 1234yf	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	Temperatura °C	CT (segundo)
71,7	8,9	5,2	17,5	302	28
47,9	6,1	4,0	46,6	275	28
28,9	4,5	2,8	68,4	250	28

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre catalizadores de óxido de cromo que comprenden además cantidades variables de boro, potasio y sodio.

Se rellenó un tubo Inconel™ (1/2 pulgada = 1,27 cm de diámetro exterior (OD)) con 6 cc (4,9 g) de óxido crómico hidratado en forma de extrusión, que se trituró y se tamizó a malla 12/20 (1,680 mm/0,841 mm). La composición de los catalizadores con respecto a B, Na y K es como se indica en la Tabla 2. La temperatura del lecho de catalizador se elevó a 300°C y se purgó con nitrógeno (30 cc/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo a 60 cc/min y se alimentó HF a 20 cc/min durante 60 minutos. La temperatura se aumentó a 325°C durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 30 cc/min y el flujo de HF se elevó a 30 cc/min durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 12 cc/min y el flujo de HF se elevó a 48 cc/min durante 60 minutos. El flujo de nitrógeno se interrumpió entonces y el flujo de HF se elevó a 48 cc/min durante 30 minutos. La temperatura del reactor se redujo entonces a 250°C durante 30 minutos. Después se apagó HF y se purgó el reactor con 30 cc/min de nitrógeno. La temperatura del reactor se estabilizó después a 300°C, se desactivó el flujo de nitrógeno y el $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se alimentó a 3,2 ml/h (12 cc/min). El $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se vaporizó a 175°C. Parte del

efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

Tabla 2

% B	Na ppm	K Ppm	% en moles 1234yf	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	Temperatura °C	CT (segundo)
1,1	3225	135	58,1	28,5	2,7	23,20	300	30
1,6	49	17000	53,7	10,0	2	39,2	300	30
1,6	4550	150	52,8	15,5	2,9	36,68	300	30

Ejemplo 3

- 5 El Ejemplo 3 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre catalizadores de óxido de cromo que comprenden además cantidades variables de potasio añadido.

El catalizador de óxido de cromo que tenía una composición de partida de 55,8% de Cr, 175 ppm de Na, 60 ppm de K, 53 ppm de Cu y 20 ppm de Zn se dopó con diferentes niveles de potasio. La composición de los catalizadores con respecto a la cantidad de K añadido se indica en la Tabla 3.

- 10 Se rellenó un tubo Inconel™ (1/2 pulgada = 1,27 cm de diámetro exterior (OD)) con 6 cc (4,9 g) de catalizador que se había preparado como sigue. El óxido crómico hidratado en forma de extrusión, que se trituró y tamizó a malla 12/20 (1,680 mm/0,841 mm) se dopó con niveles variables de potasio mediante la suspensión del catalizador con una solución acuosa de carbonato de potasio que contenía suficiente potasio para proporcionar los niveles de potasio indicados. La solución se evaporó entonces hasta sequedad y el catalizador resultante se secó a 200°C durante 3 horas. Después de cargar el tubo del reactor, la temperatura del lecho de catalizador se elevó a 300°C y se purgó con nitrógeno (30 cc/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo a 60 cc/min y se alimentó HF a 20 cc/min durante 60 minutos. La temperatura se aumentó a 325°C durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 30 cc/min y el flujo de HF se elevó a 30 cc/min durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo entonces a 12 cc/min y el flujo de HF se elevó a 48 cc/min durante 60 minutos. El flujo de nitrógeno se interrumpió entonces y el flujo de HF se elevó a 48 cc/min durante 30 minutos. La temperatura del reactor se redujo entonces a 250°C durante 30 minutos. Después se apagó HF y se purgó el reactor con 30 cc/min de nitrógeno. La temperatura del reactor se estabilizó después a 300°C, se desactivó el flujo de nitrógeno y el CF₃CHFCH₂F se alimentó a 3,2 ml/h (12 cc/min). El CF₃CHFCH₂F se vaporizó a 175°C. Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

Tabla 3

K añadido - ppm	1234Ze (pph)	245Eb (%)	1234Yf (%)	245Cb (pph)
100	12,97	9,73	31,01	45,60
5000	5,30	11,83	73,4	9,47
6500	3,87	34,7	58,55	2,88
10000	0,73	82,41	16,52	0

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

El Ejemplo 3 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre un catalizador de deshidrofluoración de alúmina gamma.

- 30 Se activó un lote de alúmina gamma (BASF) (6 cc, 3,19 g) como catalizador en el Ejemplo 1 descrito anteriormente. La temperatura del reactor se controló a temperaturas de 249°C a 299°C, como se indica en la tabla siguiente, y CF₃CHFCH₂F se alimentó a 6,4 sccm (1,1 x 10⁻⁷ m³/segundo). El CF₃CHFCH₂F se vaporizó a 41°C mientras se pasaba nitrógeno a través del vaporizador a 6,4 sccm (1,1 x 10⁻⁷ m³/segundo). Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Los resultados en la Tabla 4 son un promedio de al menos dos inyecciones de GC en cada conjunto de condiciones. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

Tabla 4

% en moles 1234yf	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	Temperatura °C	CT (segundo)
68,7	32,5	8,0	2,9	299	28
64,4	43,3	6,1	3,3	276	28
57,3	46,9	3,3	13,5	249	28

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)

5 El Ejemplo 5 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre un catalizador de óxido de alfa-cromo.

10 Un lote de óxido de alfa-cromo (6 cc, 8,51 gm) como se describe en el documento de EE.UU. 5.036.036 se activó como el catalizador en el Ejemplo 1 descrito anteriormente. El análisis del catalizador indicó la siguiente composición: 55,8% de Cr, 0% de B, 175 ppm de Na, 60 ppm de K. La temperatura del reactor se controló a temperaturas de 249°C a 298°C, como se indica en la tabla siguiente, y $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se alimentó a 6,4 sccm ($1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{segundo}$). El $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ se vaporizó a 41°C mientras se pasaba nitrógeno a través del vaporizador a 5,4 sccm ($9,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{segundo}$). Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Los resultados en la Tabla 5 son un promedio de al menos dos inyecciones de GC en cada conjunto de condiciones. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

15 El análisis del catalizador de óxido de alfa-cromo indicó que comprendía 55,8% de cromo, 53 ppm de cobre, 120 ppm de hierro, 175 ppm de sodio, 60 ppm de potasio, 23 ppm de manganeso y 20 ppm de zinc.

Tabla 5

% en moles 1234yf	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	Temperatura °C	CT (segundo)
65,5	34,5	11	4,1	298	31
61,8	46,3	8,1	4,1	277	31
57,7	59,4	5,2	4,6	249	31

Ejemplo 6 (Ejemplo comparativo)

20 El Ejemplo 6 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre un catalizador de gel de óxido de cromo.

25 Se activó un lote de gel de óxido de cromo (6 cc, 7,47 g) obtenido de BASF como catalizador en el Ejemplo 1 descrito anteriormente. La temperatura del reactor se controló a temperaturas de 249°C a 298°C, como se indica en la tabla siguiente, y $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se alimentó a 6,4 sccm ($1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{segundo}$). El $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ se vaporizó a 41°C mientras se pasaba nitrógeno a través del vaporizador a 5,4 sccm ($9,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{segundo}$). Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Los resultados de la Tabla 6 son un promedio de al menos dos inyecciones de GC en cada conjunto de condiciones. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

Tabla 6

% en moles 1234yf	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	Temperatura °C	CT (segundo)
69,0	33,9	6,4	1,8	299	31
64,4	47,0	4,0	1,5	277	31
59,5	63,4	1,5	0,9	248	31

Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo)

30 El Ejemplo 7 demuestra la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sobre un catalizador de gel de óxido de cromo.

Se activó un lote de gel de óxido de cromo (6 cc, 5,9 g) obtenido de Syntex (CPA200A) como catalizador en el Ejemplo 1 descrito anteriormente. La temperatura del reactor se controló a temperaturas de 251°C a 301°C, como se indica en la tabla siguiente, y $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ se alimentó a 6,4 sccm ($1,1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{segundo}$). El $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$

se vaporizó a 41°C mientras se pasaba nitrógeno a través del vaporizador a 5,4 sccm ($9,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{segundo}$). Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó mediante GCMS. Los resultados en la Tabla 7 son un promedio de al menos dos inyecciones de GC en cada conjunto de condiciones. Las cantidades para 245 cb y 1234ze se expresan como partes molares por centenar de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno producido.

- 5 El análisis del catalizador de gel de óxido de cromo indicó que comprendía 62,9% de cromo, 350 ppm de cobre, 198 ppm de sodio, 145 ppm de hierro y 50 ppm de potasio.

Tabla 7

% en moles 1234yf	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	Temperatura °C	CT (segundo)
70,8	30,5	6,2	1,8	301	31
65,9	43,6	3,9	1,5	276	31
67,3	42,6	1,9	1,3	251	31

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: (a) deshidrofluorinar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de deshidrofluoración compuesto por óxido de cromo (III) y un metal alcalino en una cantidad eficaz para producir una mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y menos de 20 partes por cien en una base molar de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano; y (b) recuperar dicho 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de la mezcla de productos producida en (a).
2. Un procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno comprende menos de 10 partes por cien en base molar de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,1% a 2% de metal alcalino dispuesto sobre la superficie de dicho catalizador.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,1% a 1% de metal alcalino dispuesto sobre la superficie de dicho catalizador.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,1% a 1% de potasio dispuesto sobre la superficie de dicho catalizador.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de metal alcalino dispersado a través de las partículas de dicho catalizador.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,1% a 3% de boro y al menos 3000 ppm de metal alcalino.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 3000 ppm de sodio.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador de deshidrofluoración comprende de 0,5% a 2% de boro y al menos 2000 ppm de potasio.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura del catalizador se mantiene en un punto de ajuste de 250°C a 350°C.
11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la temperatura del catalizador se mantiene en un punto de ajuste de 250°C a 300°C.
12. El uso de un catalizador que comprende óxido de cromo (III) y un metal alcalino para deshidrofluorinar CF₃CHFCH₂F (HFC-245eb) para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf).