

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 126**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2011 PCT/US2011/055198**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12051057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2011 E 11833160 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2627620**

54 Título: **Proceso integrado para la fabricación de olefinas fluoradas**

30 Prioridad:

09.09.2011 US 201113229016
12.10.2010 US 392242 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BEKTESEVIC, SELMA;
TUNG, HSUEH SUNG y
KOPKALLI, HALUK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 648 126 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 integrado para la fabricación de olefinas fluoradas

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a procesos de producción de los haloalquenos 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y/o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Los compuestos que contienen cloro, tales como los clorofluorocarburos (CFC), se han empleado como refrigerantes, agentes de expansión de espumas, agentes de limpieza, disolventes, medios de transferencia de calor, esterilizantes, propulsores de aerosoles, dieléctricos, agentes extintores del fuego y fluidos de trabajo de ciclos de potencia. Tales compuestos que contienen cloro han demostrado ser perjudiciales para la capa de ozono de la tierra. Se ha encontrado que muchos de los hidrofurocarburos (HFC), usados como los sustitutos de los CFC, contribuyen al calentamiento global. Por estos motivos, existe un esfuerzo mundial por desarrollar nuevos compuestos que sean más medioambientalmente benignos, mientras que el mismo tiempo sean tan eficaces, o más eficaces, desde un punto de visto del rendimiento.

15 Los solicitantes han llegado a apreciar que el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y el 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) son cada uno útiles en una o más de las aplicaciones anteriormente mencionadas. Por consiguiente, composiciones que contienen cualquiera o ambas de las olefinas fluoradas están entre los materiales que se desarrollan para tal uso.

20 Se conocen métodos de producción de HFO-1234yf y HFO-1225ye. El documento EP 2 100 867 A desvela un proceso de producción de al menos una olefina fluorada, tal como HFO-1234yf. En un ejemplo, se sabe que el hexafluoropropileno (HFP) puede hidrogenarse para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea). Entonces se usa HFC-236ea como reactante en una reacción de deshidrogenación para producir HFO-1225ye. Se sabe además que HFO-1225ye puede hidrogenarse para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) y que el HFC-245eb puede entonces deshidrofluorarse para producir El documento US8779217 desvela un proceso para preparar 1234yf.

30 La publicación de solicitud de patente de EE.UU. N.º 2009/0234165 proporciona además que HFO-1225ye y HFO-1234yf pueden producirse en una única instalación. Más en particular, se sabe que la hidrogenación de HFP puede dar tanto HFC-236ea como HFC-245eb y que estos dos productos pueden ser simultáneamente deshidrofluorados para producir HFO-1225ye y HFO-1234yf, respectivamente. Se enseña que las condiciones de procesamiento son ajustables, de manera que favorezcan la conversión selectiva de una hidrofuroolefina en otra. Se enseña que catalizadores que pueden usarse para tales reacciones incluyen catalizadores metálicos, incluso más preferentemente uno o más catalizadores basados en metales de transición (incluyendo en ciertas realizaciones preferidas catalizadores de haluro de metal de transición), tales como FeCl₃, oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo malla de Ni), NiCl₂, CrF₃, y mezclas de los mismos, soportados o a granel. Otros catalizadores incluyen catalizadores soportados en carbono, catalizadores basados en antimonio (tales como SbCl₅), catalizadores basados en aluminio (tales como AlF₃, Al₂O₃ y Al₂O₃ fluorada), catalizadores basados en paladio, catalizadores basados en platino, catalizadores basados en rodio y catalizadores basados en rutenio, que incluyen combinaciones de los mismos.

40 Otros ejemplos de métodos para la producción de HFO-1225ye y HFO-1234yf se exponen en, al menos, la patente de EE.UU. N.º 7.560.602. Esta patente desvela un proceso de deshidrohalogenación similar para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) por deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb) y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), respectivamente. Catalizadores de deshidrohalogenación preferidos incluyen catalizadores de óxido de cromo fluorados, catalizadores de fluoruro de aluminio, catalizadores de fluoruro férrico, mezclas de catalizadores de fluoruro de magnesio y de fluoruro de aluminio, catalizadores basados en níquel, catalizadores basados en carbono, y combinaciones de los mismos.

45 También se conocen agentes alternativos para tales reacciones de deshidrohalogenación. La publicación de solicitud de patente de EE.UU. N.º 20100029997, por ejemplo, enseña la producción de hidroolefinas (por ejemplo HFO-1234yf) por deshidrohalogenación de HFC-245eb poniéndolo en contacto con hidróxido potásico (KOH), hidróxido sódico (NaOH), Ca(OH)₂, CaO, y combinaciones de los mismos. Aunque, en ciertas realizaciones, los agentes de deshidrohalogenación incluyen KOH, agentes alternativos también incluyen LiOH, Mg(OH)₂ y NaOH.

50 Los solicitantes han llegado a apreciar que durante el procesamiento continuo usando tales agentes de deshidrohalogenación (también denominados "reactivos"), la reacción avanza hasta que se consumen o bien los reactantes orgánicos o bien el agente de deshidrohalogenación. Tras completarse la reacción, el reactor debe ser desmantelado para eliminar la sal y/o disoluciones de sal. Esto, a su vez, crea mayores costes de operación y reduce la productividad. Por consiguiente, se desea un proceso más eficiente para la eliminación del reactivo gastado y recirculación del reactivo no usado o regenerado y/o compuestos orgánicos no usados durante un proceso continuo.

Los solicitantes afirman que la presente invención trata las necesidades anteriores.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere, al menos en parte, a un método de aumento de la rentabilidad para la producción por deshidrohalogenación de una olefina fluorada recuperando y recirculando el reactivo gastado. En un aspecto, la presente invención se refiere a deshidrohalogenar un alcano fluorado (por ejemplo, pentafluoropropanos y/o hexafluoropropanos) en presencia de un agente de deshidrohalogenación para producir una olefina fluorada (por ejemplo, tetrafluoropropanos y/o pentafluoropropanos). El agente de deshidrohalogenación comprende KOH, en el que agentes de deshidrohalogenación adicionales pueden incluir, pero no se limitan a, hidróxido potásico (KOH), hidróxido sodico (NaOH), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), óxido cálcico (CaO), o combinaciones de los mismos. La eliminación del agente de deshidrohalogenación gastado del reactor permite la fácil separación del compuesto orgánico y el agente de deshidrohalogenación. Esto conduce a su vez a coste más bajo asociado al diseño y operación del equipo de separación complicado y altamente especializado. El recircular el agente de deshidrohalogenación gastado conduce a mayor eficiencia. La elevada productividad es similarmente observada si sales de fluoruro metálico también se aíslan de la corriente de producto, se convierten de nuevo en la forma original del agente de deshidrohalogenación, y se recirculan a la reacción.

En realizaciones donde la haloolefina producto es HFO-1225ye y/o HFO-1234yf, por ejemplo, las reacciones anteriores pueden producirse en una única instalación que tiene cuatro operaciones unitarias. Más específicamente, se sabe que la hidrogenación de HFP con hidrógeno da tanto HFC-236ea como HFC-245eb. Al igual que HFC-236ea, HFC-245eb puede ser posteriormente deshidrofluorado para producir un producto deseable. En particular, el HFC-236ea puede ser deshidrofluorado para producir HFO-1225ye y HFC-245eb puede ser deshidrofluorado para producir HFO-1234yf. Así, tanto HFO-1225ye como HFO-1234yf pueden producirse usando un único conjunto de cuatro operaciones unitarias: hidrogenación del material de partida, separación del producto intermedio deseado, deshidrofluoración del producto intermedio para producir el producto deseado, seguido de otra separación para aislar el producto deseado. Por ejemplo, en un sistema, se hacen reaccionar HFP y H_2 en un reactor de hidrogenación para formar una corriente de producto intermedio que comprende HFC-236ea y/o HFC-245eb. Las concentraciones relativas de HFC-236ea y HFC-245eb son dependientes de las condiciones de reacción en el reactor de hidrogenación, tales como presión, temperatura y concentración relativa de reactantes en el reactor. Si el producto final deseable es HFO-1225ye, entonces las condiciones de procesamiento favorecen preferentemente la producción de HFC-236ea. Es decir, el reactor de hidrogenación es operado para producir una corriente de producto intermedio rica en HFC-236ea que posteriormente se separa de la corriente de proceso de producto intermedio y se alimenta en un reactor de deshidrofluoración para formar una corriente de producto final que comprende HFO-1225ye. Este HFO-1225ye se separa entonces de la corriente de producto final y se recupera como un producto purificado. Si el producto final deseable es HFO-1234yf, entonces las condiciones de procesamiento favorecen preferentemente la producción de HFC-245eb. Es decir, el reactor de hidrogenación es operado para producir una corriente de producto intermedio rica en HFC-245eb. Esto puede llevarse a cabo operando el reactor de hidrogenación en condiciones favorables para convertir el HFP en HFC-236ea y entonces convertir el HFC-236ea en HFC-245eb. El HFC-245eb se separa entonces de la corriente de producto intermedio y se alimenta en un reactor de deshidrofluoración para formar una corriente de producto final que comprende HFO-1234yf. Este HFO-1234yf se separa entonces de la corriente de producto final y se recupera como un producto purificado.

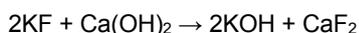
Además, cuando HFO-1234yf es el producto deseado, HFO-1225ye puede introducirse en el reactor de hidrogenación en algún punto y entonces se convierte en HFC-245eb. La fuente de este HFO-1225ye puede ser o bien una corriente de alimentación separada y/o una corriente de recirculación (es decir, recircular HFO-1225ye derivado de HFC-236ea como se observa anteriormente). Este HFC-245eb se separa otra vez de la corriente de producto intermedio y se alimenta en un reactor de deshidrofluoración para formar una corriente de producto final que comprende HFO-1234yf. Este HFO-1234yf se separa entonces de la corriente de producto final y se recupera como un producto purificado.

Con cualquiera de los anteriores, las etapas de deshidrofluoración (por ejemplo $245eb \rightarrow 1234yf$ o $236ea \rightarrow 1225ye$) se producen en presencia de al menos un agente de deshidrohalogenación que comprende KOH, en el que agentes de deshidrohalogenación adicionales incluyen, tales como, pero no se limitan a, hidróxido sodico (NaOH), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), óxido cálcico (CaO), o combinaciones de los mismos. La cantidad de reactivo usada, o relación molar de reactivo con respecto a compuesto orgánico, variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización como se trata anteriormente, o de otro modo en el presente documento. En ciertas realizaciones, la relación molar de agente de deshidrohalogenación con respecto a las alimentaciones de compuesto orgánico (por ejemplo, HFC-245eb y/o HFC-236ea) es de menos de 1 a 3, preferentemente 1-1,5.

La deshidrohalogenación puede realizarse en cualquier recipiente de reacción adecuado o reactor. En ciertas realizaciones no limitantes, el reactor incluye uno o una serie de reactores continuos de tanque agitado (CSTR), donde el compuesto orgánico (por ejemplo HFC-236ea y/o HFC-245eb) y el agente de deshidrohalogenación se alimentan continuamente en el reactor. A partir de la corriente de producto de reacción, puede extraerse una corriente de agente de deshidrohalogenación gastado y purificarse de forma continua o intermitentemente.

En ciertas realizaciones, la corriente de agente de deshidrohalogenación gastado incluye además uno o más compuestos orgánicos disueltos, tales como, pero no se limitan a, HFC-236ea y/o HFC-245eb. El agente de deshidrohalogenación gastado puede purificarse de tales compuestos orgánicos usando uno o más métodos de separación conocidos. Tales métodos incluyen, pero no se limitan a, destilación y/o separación de fases. El agente de deshidrohalogenación resultante puede entonces ser, opcionalmente, concentrado y recirculado de nuevo a la reacción de deshidrohalogenación independientemente, o de otro modo con uno o más compuestos orgánicos, como se proporciona en el presente documento.

En realizaciones adicionales, la corriente de producto también incluye un subproducto de sal de la reacción de deshidrohalogenación. El subproducto de sal puede aislarse de la corriente de producto usando técnicas conocidas y convertirse de nuevo en el agente de deshidrohalogenación usando métodos conocidos. Puede entonces recircularse a la reacción de deshidrohalogenación independientemente o con uno o más de los compuestos orgánicos proporcionados en el presente documento. A modo de ejemplo no limitante, un subproducto de sal tal puede ser fluoruro de potasio (KF), que se forma cuando se usa hidróxido potásico como agente de deshidrohalogenación. El KF puede convertirse en KOH mediante tratamiento con Ca(OH)_2 (hidróxido de calcio) según la reacción:



El KOH resultante puede ser, opcionalmente, concentrado y recirculado de nuevo a la reacción de deshidrohalogenación independientemente, o de otro modo con uno o más compuestos orgánicos, como se proporciona en el presente documento.

Realizaciones y ventajas adicionales de la presente invención serán rápidamente evidentes para un experto en la materia basándose en la divulgación proporcionada en el presente documento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la producción de fluoroolefinas según una realización de la invención.

La FIG. 2 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de hidrogenación según una realización de la invención.

La FIG. 3 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de hidrogenación según otra realización de la invención.

La FIG. 4 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la primera unidad de separación según una realización de la invención.

La FIG. 5 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la primera unidad de separación según otra realización de la invención.

La FIG. 6 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de deshidrofluoración según una realización de la invención.

La FIG. 7 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de deshidrofluoración según otra realización de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere, al menos en parte, a un método de aumento de la eficiencia para la producción por deshidrohalogenación de una olefina fluorada recuperando y recirculando el agente de deshidrohalogenación gastado. En un aspecto, la presente invención se refiere a deshidrohalogenar un alcano fluorado (por ejemplo, pentafluoropropano y/o hexafluoropropano) en presencia de un agente de deshidrohalogenación para producir una olefina fluorada (por ejemplo, tetrafluoropropenos y/o pentafluoropropenos). La eliminación del agente de deshidrohalogenación gastado del reactor reduce los costes de diseño y operación y la recirculación del agente de deshidrohalogenación gastado y/o regenerado conduce a eficiencia mejorada. El agente de deshidrohalogenación comprende KOH, en el que agentes de deshidrohalogenación adicionales incluyen, pero no se limitan a, hidróxido potásico (KOH), hidróxido sódico (NaOH), hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de magnesio (MgOH), óxido cálcico (CaO), o combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, el agente de deshidrohalogenación es hidróxido potásico (KOH).

En cualquiera de las reacciones anteriores, la etapa en la que el alqueno se convierte en un alcano se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de olefina de al menos aproximadamente el 40 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 55 %, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 70 %. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente el 90 %, y más preferentemente aproximadamente el 99 %. Además, en ciertas realizaciones preferidas, la conversión del alqueno para producir un alcano se realiza en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad de al menos

aproximadamente el 60 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 80 %, y más preferentemente al menos aproximadamente el 90 %, e incluso más preferentemente aproximadamente el 100 %.

5 En cualquiera de las reacciones anteriores, la etapa en la que el alcano se convierte en una olefina fluorada se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de al menos aproximadamente el 40 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 55 %, e incluso más preferentemente al menos aproximadamente el 70 %. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente el 90 %, y más preferentemente aproximadamente el 95 %. Además, en ciertas realizaciones preferidas, la conversión del alcano para producir la olefina fluorada se realiza en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad de al menos aproximadamente el 60 %, más preferentemente al menos aproximadamente el 80 %, y más preferentemente al menos aproximadamente el 90 %, e incluso más preferentemente aproximadamente el 98 %.

LA ETAPA DE HIDROGENACIÓN

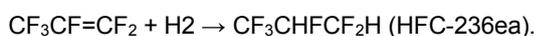
15 Aunque se contempla que la etapa de hidrogenación o de reducción puede realizarse en operación discontinua, se prefiere que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo como una operación sustancialmente continua. Aunque se contempla que la reacción de hidrogenación puede realizarse en un único recipiente de reacción, esta fase de reacción puede comprender dos o más reactores o etapas de reacción en paralelo, en serie, o ambos, o cualquier combinación de diseños de reactor. Además, se contempla que la etapa de reacción puede incluir una o más etapas o fases de calentamiento de la alimentación, dependiendo de los detalles de cada aplicación.

20 Aunque es posible que la reacción pueda implicar en ciertas realizaciones una reacción en fase líquida, se contempla que en ciertas realizaciones la reacción de hidrogenación comprenda al menos una fase de reacción en fase vapor.

25 En una realización de la presente invención, como se ilustra en la Figura 2, la etapa de hidrogenación comprende una etapa de reacción A que tiene asociada a ella al menos una primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1A, al menos una segunda trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1B y al menos una tercera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 2, siendo cada trayectoria de flujo independientemente operable. En tales realizaciones, se prefiere que la primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1A comprenda HFP y preferentemente sustancialmente todo el HFP que se alimenta a la etapa de reacción A, la segunda trayectoria o corriente de alimentación 1B comprenda HFO-1225ye, y preferentemente sustancialmente todo el HFO-1225ye que se alimenta a la etapa de reacción A (siendo reconocido que la corriente de alimentación 1B en muchas realizaciones tendrá un flujo sustancialmente cero y que en otras realizaciones esta corriente de alimentación 1B puede de hecho ser una corriente de recirculación de operaciones posteriores en el proceso). La corriente de alimentación 2 comprende el agente de hidrogenación o reductor, preferentemente H₂, para la etapa de reacción A. La trayectoria de flujo o corriente 4 está en la trayectoria para permitir la introducción de una corriente de recirculación en la etapa de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de recirculación 4 es cero, pero en realizaciones preferidas, la corriente de recirculación comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 3A después de que haya sido enfriada y/o separada, siendo el contenido de la corriente de recirculación 4, cuando está presente, preferentemente relativamente rico en HFC-236ea, HFC-245eb, o una combinación de estos.

35 En otra realización preferida de la presente invención como se ilustra en la Figura 3, la etapa de hidrogenación comprende al menos una primera etapa de reacción A1 y una segunda etapa de reacción A2. En una realización, la primera etapa de reacción A1, que puede comprender uno o más fases de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o en serie, que tiene asociada a ella al menos una primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1A y al menos una segunda trayectoria de flujo o corriente de alimentación 2A, siendo cada trayectoria de flujo independientemente operable. En tales realizaciones, se prefiere que la primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1A comprenda HFP y preferentemente sustancialmente todo el HFP que se alimenta a la etapa de reacción A, la segunda trayectoria o corriente de alimentación 2A comprenda el agente de hidrogenación, preferentemente H₂, para la etapa de reacción A. La trayectoria de flujo o corriente 4A está en la trayectoria para permitir la introducción de una corriente de recirculación en la etapa de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de recirculación 4A es sustancialmente cero, pero en realizaciones preferidas, la corriente de recirculación comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 3A después de que se haya enfriado y/o separado, siendo el contenido de la corriente de recirculación 4, cuando está presente, preferentemente relativamente rico en HFC-236ea, HFC-245eb, o una combinación de estos.

40 A propósito de la fase de reacción que convierte HFP en el reactor de hidrogenación en la etapa A1, se prefiere en ciertas realizaciones usar un reactor de lecho percolador. Se contempla que la reacción en tal caso avanza del siguiente modo:



Una reacción secundaria importante de este proceso da HFC-245eb y HF. Se cree que 245eb se forma a partir de 236ea por hidrodeshidrogenación y/o por deshidrofluoración seguido de reducción:



La segunda etapa de reacción A2, puede comprender una o más fases de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o en serie, que tiene asociada a ella al menos una primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1B y al menos una segunda trayectoria de flujo o corriente de alimentación 2B, siendo cada trayectoria de flujo independientemente operable. En tales realizaciones, se prefiere que la primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 1B, cuando está presente, comprenda HFO-1225ye, y preferentemente sustancialmente todo el HFO-1225ye que se alimenta a la etapa de reacción A. La segunda trayectoria o corriente de alimentación 2B comprende el agente de hidrogenación, preferentemente H_2 , para la etapa de reacción A2. La trayectoria de flujo o corriente 4B está en la trayectoria para permitir la introducción de una corriente de recirculación en la etapa de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de recirculación 4B es cero, pero en realizaciones preferidas, la corriente de recirculación comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 3A y/o 3B después de que se haya enfriado y/o separado, siendo el contenido de la corriente de recirculación 4B, cuando está presente, preferentemente relativamente rica en HFC-236ea, HFC-245eb, o una combinación de estos. La trayectoria de flujo o corriente 10 está en la trayectoria para permitir la introducción de una segunda corriente de recirculación en la etapa de reacción, que en realizaciones preferidas comprende al menos una porción de la corriente de producto de reacción 6 después de ser procesado para comprender una corriente relativamente rica en HFO-1225ye.

A propósito de la fase de reacción que convierte HFO-1225ye en el reactor de hidrogenación en la etapa A2, se prefiere en ciertas realizaciones usar un reactor de lecho percolador. Se contempla que la reacción en tal caso avanza del siguiente modo:



Se contempla que una reacción secundaria importante es:



Preferentemente, las condiciones de la reacción de hidrogenación están controladas en la reacción con el fin de lograr la conversión y/o selectividad deseadas según la presente invención. Como se usa en el presente documento, el término "condiciones de reacción" pretende incluir el singular y significa el control de uno cualquiera o más parámetros de procesamiento, que incluyen posiblemente usar o no usar un recipiente de reacción o fase, que puede ser modificado por el operario de la reacción para producir la conversión y/o selectividad del material alimentado según las enseñanzas contenidas en el presente documento. A modo de ejemplo, pero no a modo de limitación, la conversión del material alimentado puede controlarse o regularse controlando o regulando uno cualquiera o más de lo siguiente: la temperatura de la reacción, el caudal de los reactantes, la presencia de diluyente, la cantidad de catalizador presente en el recipiente de reacción, la forma y tamaño del recipiente de reacción, la presión de la reacción, y una combinación cualquiera de estos y otros parámetros de proceso que estarán disponibles y serán conocidos para aquellos expertos en la materia en vista de la divulgación contenida en el presente documento. 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 contempla que el recipiente asociado a cada fase pueda ser diferente o el mismo que el recipiente asociado a las fases de reacción aguas arriba y aguas abajo. Además, se contempla que todas las fases de reacción puedan producirse dentro de un único recipiente, a condición de que se proporcionen medios y mecanismos necesarios para controlar la conversión. Por ejemplo, puede ser deseable en ciertas realizaciones utilizar un único reactor tubular para cada fase de reacción, proporcionando el control de conversión por la selección sensata de la cantidad y/o distribución de catalizador a través del reactor tubular. En un caso tal, es posible controlar adicionalmente la conversión en diferentes secciones del mismo reactor tubular controlando la cantidad de calor eliminado de o añadido a diferentes secciones del reactor tubular.

Aquellos expertos en la materia serán fácilmente capaces de seleccionar el tipo de catalizador(es) usado para la etapa de hidrogenación de la presente invención en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento. Por ejemplo, se prefiere en ciertas realizaciones que al menos una, pero preferentemente todas, las fases de reacción utilicen catalizador de paladio, preferentemente 1 % de paladio sobre carbono, tanto solo como en combinación con otros catalizadores. A este respecto, pueden usarse uno o más de los catalizadores de hidrogenación desvelados en la patente de EE.UU. 5.679.875 para una o más de las fases de reacción según la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, el catalizador comprende preferentemente paladio soportado sobre carbono, tal como una malla de carbono.

Así, ciertas realizaciones de los presentes métodos comprenden poner una olefina fluorada y un agente de hidrogenación, tal como H_2 , en contacto con una primera cantidad de catalizador en al menos una primera fase de reacción para producir una corriente de reacción que comprende hidrofluorocarburo(s), olefina fluorada no reaccionada e hidrógeno. En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de hidrogenación va seguida de una etapa de separación preferida como se describe más adelante. Aunque se contempla que pueden usarse una amplia variedad de temperaturas de reacción de hidrogenación, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se usa y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que la temperatura de reacción para la etapa de hidrogenación sea de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente aproximadamente

de 75 °C a aproximadamente 115 °C, e incluso más preferentemente de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 100 °C.

En general, también se contempla que puede usarse una amplia variedad de presiones de reacción, dependiendo otra vez de factores relevantes tales como el catalizador específico que se usa y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2 MPa manométricos (aproximadamente 100 psig a aproximadamente 300 psig), preferentemente aproximadamente de 1,0 a 1,7 MPa manométricos (de aproximadamente 150 psig a aproximadamente 250 psig), e incluso más preferentemente aproximadamente 1 MPa manométrico (aproximadamente 200 psig).

Los solicitantes han encontrado, sin quedar ligados a teoría o a teoría particular alguna, que el uso de una corriente de recirculación enfriada 4, 4A, o 4B en la reacción de hidrogenación permite que los materiales de alimentación sirvan de medio para eliminar el calor de la reacción de hidrogenación. Como la reducción o reacción de hidrogenación de la presente invención es generalmente exotérmica, y normalmente sustancialmente exotérmica, el uso de un material de recirculación tal tiene el efecto en realizaciones preferidas de mantener la temperatura del reactor por debajo de la que existiría si no se usara la recirculación, suponiendo que todas las otras condiciones de proceso se mantuvieran iguales.

Se contempla que la cantidad de hidrógeno usada puede variar ampliamente. En realizaciones preferidas, el hidrógeno se alimenta a la etapa de reacción como un gas en una relación de alimentación de H₂:olefina de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, e incluso más preferentemente la relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,5:1, e incluso más preferentemente aproximadamente 1,3:1.

LA SEPARACIÓN DEL EFLUENTE DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

En ciertas realizaciones preferidas, la presente invención también incluye la etapa de enfriar al menos una porción de la corriente de producto del reactor (3, 3A, 3B) para eliminar al menos una porción del calor de reacción. En muchas realizaciones preferidas, esta etapa de enfriamiento se incluye como parte de los aspectos preferidos de la etapa de separación B, que se describen a propósito de las Figuras 4, 5 y 6 a continuación. Preferentemente, la relación de producto de reacción recirculado enfriado con respecto a alimentación fresca es aproximadamente 12:1, estando la temperatura de la corriente de recirculación preferentemente a aproximadamente 50 °C a aproximadamente 100 °C, e incluso más preferentemente aproximadamente 70 °C. Además, con el fin de ayudar a eliminar el calor de reacción, se prefiere en ciertas realizaciones introducir las alimentaciones frescas y/o las alimentaciones de recirculación a la reacción en la fase líquida y permitir que el calor de reacción evapore la alimentación de líquido y/o los productos de reacción y extraiga los productos de reacción en la fase gaseosa.

Con referencia ahora a la Figura 4, las corrientes de producto de reacción 3A y 3B se dirigen a una etapa de separación B, que comprende en la realización de la Figura 4 una etapa de enfriamiento B1 que produce una o más corrientes de producto de reacción enfriadas 3AB, que a su vez se alimentan a una o más fases de separación B2. Se contempla que aquellos expertos en la materia serán capaces de concebir sin excesiva experimentación muchos medios y mecanismos para obtener tal enfriamiento en vista de las enseñanzas contenidas en el presente documento y todos aquellos medios y mecanismos están dentro del alcance de la presente invención. La etapa de separación B2 preferida preferentemente incluye al menos una primera etapa de separación que produce una primera corriente 4 relativamente rica en el hidrógeno no reaccionado, alcano fluorado, tal como HFC-236ea y/o HFC-245eb, o una combinación de estos, que pueden recircularse, con o sin procesamiento adicional, a la etapa de reacción A. También se produce una segunda corriente 5, que es relativamente rica en el alcano fluorado, tal como HFC-236ea y/o HFC-245eb, de la etapa de separación B2.

En una realización preferida mostrada en la Figura 4A, la etapa de separación comprende, además de la etapa de enfriamiento B1 y la etapa de separación B2 que produce al menos una primera corriente enfriada 4A que contiene una porción del producto de reacción, que es preferentemente recirculada a la etapa de reacción A, y una corriente de producto en bruto 100 que se alimenta a una etapa de separación B3 adicional en la que se purga una porción sustancial de hidrógeno en exceso en la corriente 100 de la corriente y se envía para deposición o procesamiento adicional en la corriente 4B. La corriente 101 de la etapa de separación B3 se alimenta entonces a una etapa de separación B4 adicional donde subproductos no deseados se eliminan en la corriente 4C y se producen una o más corrientes de producto 5A y 5B. En realizaciones preferidas, la corriente 5A es relativamente rica en un primer alcano fluorado, preferentemente HFC-236ea, y una segunda corriente 5B rica en un segundo alcano fluorado, preferentemente HFC-245eb.

En otra realización descrita con referencia ahora a la Figura 5, las corrientes de producto de reacción 3A y 3B son cada una dirigidas a una etapa de separación separada, que comprende etapas de enfriamiento separadas B1 y B1', cada una de las cuales produce una o más corrientes de producto de reacción enfriadas 3A' y 3B', que a su vez se alimentan para separar las fases de separación B2 y B2' para producir una primera corriente 5A relativamente rica en una primera de los productos de alcano fluorado, tal como HFC-236ea cuando la corriente de alimentación 3A es rica en HFP, y una segunda corriente de producto de reacción 5B relativamente rica en una segunda de los productos de alcano fluorado, tales como HFC-245eb cuando la corriente de alimentación 3B es rica en HFO-1225ye. Una corriente 4 (no mostrada), como se ha descrito anteriormente a propósito de la Figura 4, también puede

sacarse de cada una de las etapas B2 y B2'. Además, las realizaciones particulares mostradas y descritas en la Figura 4A también pueden adaptarse para su uso a propósito de una o ambas de las etapas de separación B y B' mostradas en la Figura 5.

DESHIDROHALOGENACIÓN

5 La etapa de deshidrofluoración puede llevarse a cabo en una fase líquida en presencia de un agente de deshidrohalogenación (por ejemplo, disolución caústica) o una fase gaseosa en presencia de un catalizador de deshidrofluoración. Se contempla que la reacción puede llevarse a cabo en lotes, continuamente, o una combinación de los mismos.

10 En una realización, la etapa de conversión implica una reacción en la que HFC-245eb y/o HFC-236ea se ponen en contacto con un agente de deshidrohalogenación que comprende KOH, en la que agentes de deshidrohalogenación adicionales pueden incluir, por ejemplo, NaOH, Ca(OH)₂, LiOH, Mg(OH)₂, CaO, y combinaciones de los mismos para formar la olefina fluorada. A modo de ejemplo, como se usa KOH, una reacción tal puede describirse a modo de ilustración, pero no necesariamente a modo de limitación, por las siguientes ecuaciones de reacción (1) y (2):



20 El agente de deshidrohalogenación puede proporcionarse como una disolución acuosa caústica que comprende de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 100 %, más preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 %, e incluso más preferentemente de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 % en peso del agente de deshidrohalogenación. En realizaciones adicionales, la disolución caústica, y preferentemente la disolución de agente de deshidrohalogenación, se lleva a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C, y lo más preferentemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C. La presión de reacción en tales realizaciones puede variar, dependiendo de los parámetros de procesamiento particulares de cada aplicación. En ciertas realizaciones, la presión de reacción oscila de presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío. La presión de vacío, cuando se usa, en ciertas realizaciones oscila de aproximadamente 0,7 kPa a aproximadamente 100 kPa (aproximadamente 5 torr a aproximadamente 760 torr).

30 Se contempla que la cantidad de agente de deshidrohalogenación (o reactivo) usado, o relación molar de reactivo con respecto a compuesto orgánico, variará dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización. En ciertas realizaciones, la relación molar de agente de deshidrohalogenación con respecto a alimentaciones orgánicas (por ejemplo, HFC-245eb y/o HFC-236ea) es de menos de 1 a 3, preferentemente 1-1,5. En realizaciones adicionales, el tiempo de contacto, que se expresa como la relación del volumen de reactivo (ml) con respecto al flujo de alimentación total (ml/s), es de aproximadamente 0,1 segundos a aproximadamente 1000 segundos, y preferentemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 120 segundos.

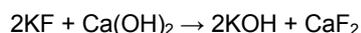
35 Las reacciones de deshidrohalogenación pueden llevarse a cabo usando cualquier recipiente o reactor adecuado. Tales recipientes o reactores deben construirse de materiales que sean resistentes a la corrosión, tales como acero inoxidable, níquel y sus aleaciones, que incluyen Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel. En ciertas realizaciones, esta reacción se realiza usando uno o una serie de reactores continuos de tanque agitado (CSTR). En este tipo de reactor, la alimentación orgánica (por ejemplo, HFC-236ea y/o HFC-245eb) y el agente de deshidrohalogenación se alimentarían continuamente en el reactor y la corriente de producto resultante formada se alimentaría en un condensador o columna de destilación para la separación de 1225ye y/o 1234yf de 236ea y/o 245eb sin reaccionar, además de otros subproductos de la reacción.

45 En ciertas realizaciones, el agente de deshidrohalogenación gastado se saca de la corriente de producto bien periódicamente o bien continuamente y se recircula de nuevo al reactor para reutilización. Como se indicó previamente, los solicitantes han descubierto que, durante el procesamiento continuo, la reacción avanza hasta que se consumen o bien los reactantes orgánicos (por ejemplo, HFC-236ea y/o HFC-245eb) o bien el agente de deshidrohalogenación. Esto aumenta los costes de productividad debido a que el reactor debe ser desmantelado tras completarse la reacción para eliminar la sal y/o disoluciones salinas. Recirculando el agente de deshidrohalogenación y las sales subproducto, sin embargo, pueden reducirse tales costes y el sistema se hace más eficiente.

50 El agente de deshidrohalogenación gastado y las sales subproducto (por ejemplo, sales de fluoruro metálico) pueden ser extraídas del reactor por una corriente de producto bien continuamente o bien intermitentemente usando una o más técnicas de separación conocidas. Para este fin, la separación del agente de deshidrohalogenación gastado puede producirse usando cualquier técnica de separación de compuestos conocida tal como, pero no se limita a, destilación, separación de fases, etc. En ciertas realizaciones, la extracción del agente de deshidrohalogenación gastado es especialmente beneficiosa para la separación de componentes ya que permite la fácil separación del compuesto orgánico y agente de deshidrohalogenación. Esto conduce a su vez a coste más bajo asociado al diseño y operación de equipo de separación complicado y altamente especializado.

La corriente de producto que contiene agente de deshidrohalogenación gastado normalmente lleva con ella algo del compuesto orgánico disuelto (por ejemplo, HFC-236ea y/o HFC-245eb). Parando el agitador y luego removiendo el agente de deshidrohalogenación gastado durante el momento en el que se detiene la agitación, puede facilitarse la separación del agente de deshidrohalogenación y tal compuesto orgánico. El agente de deshidrohalogenación gastado y el compuesto orgánico disuelto se tomarían en un recipiente donde puede llevarse a cabo la separación adicional de agente de deshidrohalogenación y compuesto orgánico usando una o más de las anteriores técnicas de separación. En una realización no limitante, por ejemplo, el KOH se separa mediante destilación, es decir, calentando el compuesto orgánico justo por encima del punto de ebullición de 236ea y/o 245eb, fraccionando así el compuesto orgánico del KOH gastado. Alternativamente, puede usarse un separador de fases para separar entre las dos fases. El producto aislado de KOH libre de compuesto orgánico puede ser inmediatamente recirculado al reactor o puede concentrarse y la disolución concentrada puede devolverse al reactor.

La sal subproducto también puede aislarse y convertirse de nuevo en el agente de deshidrohalogenación usando métodos conocidos. Cuando se usa KOH como el agente de deshidrohalogenación, por ejemplo, se forma KF como sal subproducto. Tal sal puede convertirse de nuevo en KOH y recircularse de nuevo a la reacción de deshidrohalogenación. Por ejemplo, puede usarse $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la conversión de KF según la reacción a continuación.



Precipitará CaF_2 de la reacción anterior mientras que el KOH se aísla y se recircula de nuevo al reactor. La recirculación de agente de deshidrohalogenación gastado conduce a mejor eficiencia de uso del reactivo. Además, el uso de la recirculación de la sal subproducto reduce el uso del agente de deshidrohalogenación, reduce los costes de reactivos y los costes asociados a la deposición de la sal, y/o la compra de nuevo material de partida.

En una realización de la presente invención, y con referencia a la Figura 6, la etapa de deshidrohalogenación comprende una etapa de reacción C que tiene asociada a ella al menos una primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 5A, al menos una segunda trayectoria de flujo o corriente de alimentación 5B y al menos una tercera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 8, siendo cada trayectoria de flujo independientemente operable. En tales realizaciones, se prefiere que la primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 5A comprenda HFO-236ea y preferentemente sustancialmente todo el HFO-236ea que se alimenta a la etapa de reacción C, la segunda trayectoria o corriente de alimentación 5B comprenda HFC-245eb, y preferentemente sustancialmente todo el HFO-245eb que se alimenta a la etapa de reacción C (siendo reconocido que la corriente de alimentación 5B en muchas realizaciones tendrá un flujo sustancialmente cero). La trayectoria de flujo o corriente 8 está en la trayectoria para permitir la introducción de una corriente de recirculación en la etapa de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de recirculación 8 es cero, pero en realizaciones preferidas, la corriente de recirculación comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 6A después de que se haya enfriado y/o separado. El contenido de la corriente de recirculación 8, cuando está presente, puede incluir compuesto orgánico sin reaccionar (por ejemplo, HFC-236ea, HFC-245eb) y agente de deshidrohalogenación gastado. Cada uno puede purificarse o recuperarse, como se proporciona en el presente documento y recircularse.

En otra realización preferida de la presente invención como se ilustra en la Figura 7, la etapa de deshidrohalogenación comprende al menos una primera etapa de reacción C1 y una segunda etapa de reacción C2. La primera etapa de reacción C1, que puede comprender una o más fases de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o en serie, que tiene asociada a ella al menos una primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 5A y al menos una segunda trayectoria de flujo o corriente de alimentación 8A, siendo cada trayectoria de flujo independientemente operable. La segunda etapa de reacción C2, que puede comprender una o más fases de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o en serie, que tiene asociada a ella al menos una primera trayectoria de flujo o corriente de alimentación 5B y al menos una segunda trayectoria de flujo o corriente de alimentación 8B, siendo cada trayectoria de flujo independientemente operable. En tales realizaciones, se prefiere que la primera trayectoria de flujo o la corriente de alimentación 5A comprenda HFO-236ea y preferentemente sustancialmente todo el HFO-236ea que se alimenta a la etapa de reacción C, la segunda trayectoria o corriente de alimentación 5B comprende, cuando está presente, HFO-245eb y preferentemente sustancialmente todo el HFO-245eb que se alimenta a la etapa de reacción C. La trayectoria de flujo o corrientes 8A y 8B son trayectorias de flujo para permitir la introducción de una corriente de recirculación que comprende al menos una porción de agente de deshidrohalogenación de retroalimentación sin reaccionar o recirculado, como se define en el presente documento. En algunas realizaciones, el flujo real de las corrientes de recirculación 8A y 8B es sustancialmente cero, pero en realizaciones preferidas, las corrientes de recirculación comprenden corrientes de temperatura relativamente baja que comprenden una porción de las corrientes de producto de reacción 6A y 6B después de que se hayan enfriado y separado.

Preferentemente, las condiciones de reacción están controladas en la reacción con el fin de lograr la conversión y/o selectividad deseadas según la presente invención. Como se usa en el presente documento, el término "condiciones de reacción" pretende incluir el singular y medios de control de uno cualquiera o más parámetros de procesamiento, que incluyen posiblemente usar o no usar un recipiente de reacción o fase, que puede ser modificado por el operario de la reacción para producir la conversión y/o selectividad del material alimentado según las enseñanzas contenidas

en el presente documento. A modo de ejemplo, pero no a modo de limitación, la conversión del material alimentado puede controlarse o regularse controlando o regulando uno cualquiera o más de los siguientes: la temperatura de la reacción, el caudal de los reactantes, la presencia de diluyente, la cantidad de catalizador presente en el recipiente de reacción, la forma y tamaño del recipiente de reacción, la presión de la reacción, y una combinación cualquiera de estos y otros parámetros de proceso que estarán disponibles y serán conocidos para aquellos expertos en la materia en vista de la divulgación contenida en el presente documento. El tamaño y la forma, y otras características del propio recipiente de reacción, pueden variar ampliamente con el alcance de la presente invención, se contempla que el recipiente asociado a cada fase pueda ser diferente o el mismo que el recipiente asociado a las fases de reacción aguas arriba y aguas abajo. Además, se contempla que todas las fases de reacción puedan producirse dentro de un único recipiente, a condición de que se proporcionen medios y mecanismos necesarios para controlar la conversión. Por ejemplo, puede ser deseable en ciertas realizaciones utilizar un único reactor tubular para cada fase de reacción, proporcionando el control de conversión por la selección sensata de la cantidad y/o distribución de catalizador a través del reactor tubular. En un caso tal, es posible controlar adicionalmente la conversión en diferentes secciones del mismo reactor tubular controlando la cantidad de calor eliminado de o añadido a diferentes secciones del reactor tubular.

Los productos resultantes pueden aislarse de la corriente de producto usando uno o más métodos conocidos en la técnica y purificarse en consecuencia.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de que ilustrar la presente invención, pero sin limitar el alcance de la misma

Ejemplo 1:

Se usó un CSTR (reactor continuo de tanque agitado) para convertir 245eb en 1234yf. El reactor se diseñó y operó de tal forma que el extremo del tubo de inmersión estuviera en el centro de la fase de KOH. Después del arranque, se alimentaron continuamente compuesto orgánico y KOH fresco. El compuesto orgánico (la porción de cabeza superior) fue constantemente sacado. En un ciclo típico, flujo de compuesto orgánico y de KOH se saca en la parte superior durante 30 min. Los caudales fueron 5 y 12 ml/min, respectivamente. La mezcla se agita durante este periodo de tiempo. Entonces se detiene el agitador durante 10 min, mientras que todavía entran las alimentaciones. Mientras que el agitador está apagado, después de 10 min, se abrieron válvulas aplicables para que el KOH gastado saliera. Se tomaron entre 500 y 550 g cada 40 min.

El experimento se llevó a cabo durante 7 horas. La temperatura fue 48 °C. La presión fue 45 psig (3102 hPa). El porcentaje de área de CG de la alimentación de compuesto orgánico fue ~97 % de 245eb, siendo el resto lo más probablemente 254. Los caudales se traducen a relación molar de KOH con respecto a G-245eb de 1, o ligeramente por encima de 1. El tiempo de residencia teórico fue 100 min.

Se usó cilindro de recogida de producto de lavador (SPCC) para recoger el KOH gastado y la porción de compuesto orgánico que se llevó a cabo con KOH gastado. El compuesto orgánico fue atrapado en cloruro de metileno que se añadió previamente al SPCC. El volumen de cloruro de metileno dentro del SPCC fue del 15 % del volumen total de líquido en SPCC. Se recogieron el producto y compuesto orgánico sin reaccionar en un cilindro de recogida de producto (PCC) que se mantuvo en nieve carbónica. Se tomaron muestras de vapor una vez por hora mientras que las muestras de líquido se tomaron a intervalos muchos más largos.

El equilibrio de masa global fue del 94 % para el compuesto orgánico. La conversión promedio fue del 48 %. La selectividad por 1234yf fue del 73 %.

Ejemplo 2:

El segundo experimento se llevó a cabo del mismo modo que el experimento 1, excepto que la presión y temperatura fueron 330 kPa manométricos (48 psig) y 47 °C. El experimento duró 6 horas y la conversión global fue del 69 %. La selectividad por 1234yf fue del 75 %.

Ejemplo 3:

Se cargó el reactor con 807 ml de compuesto orgánico. La alimentación se analizó por CG para revelar el % en área para 236ea como el 97,70 %. No hubo 1234yf en esta alimentación, mientras que el porcentaje de 1225ye fue 0,03. Después de cargar el reactor con compuesto orgánico, se añadieron 1641 ml de 25 % de KOH. Por tanto, la relación molar de KOH con respecto a 236ea fue 1,23.

Los caudales de 236ea y KOH fueron 2 y 4 ml/min. La presión fue 35-45 psig. (2413-3102 hPa). La temperatura del reactor fue 42-45 °C.

Se sacó el KOH gastado del reactor periódicamente (se alimentó continuamente como el compuesto orgánico; el producto de cabeza se sacó continuamente, es decir, operación semi-continua). En este modo semi-continuo, el

ES 2 648 126 T3

KOH y los compuestos orgánicos circularon en el reactor agitado durante 50 min. Entonces, el agitador se detuvo durante 10 min mientras que los reactantes estaban todavía entrando. Después, se sacaron 290-300 g de KOH gastado. Entonces se puso en marcha el agitador cuando el reloj estaba en el periodo de tiempo de 50 minutos.

5 Se recogió el KOH gastado en el cilindro de recogida de producto de lavador (SPCC). El SPCC se cargó previamente con cloruro de metileno (el objetivo era tener el 15-20 % en peso de cloruro de metileno en la disolución final de KOH gastado - cloruro de metileno). El análisis de la capa de cloruro de metileno reveló que ~70 % de área de CG era 236ea. Hubo un pequeña cantidad de 1225ye (~2 %) mientras que el resto eran compuestos pesados no identificados. Con el fin de confirmar que todo el compuesto orgánico se extrajo con cloruro de metileno, se añadió parte de KOH a parte MeCl_2 (es decir, 1:1). El análisis de CG reveló que la cantidad de compuesto orgánico era
10 despreciable.

El equilibrio de masa global fue del 88,67 %. El tiempo de residencia fue 200 min. La conversión fue ~50 %. La selectividad por 1225ye fue del 63 %. La reacción se llevó a cabo durante el total de 97 horas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de al menos una olefina fluorada que comprende:
- 5 (a) hidrogenar una corriente de material de partida que comprende al menos un alqueno que comprende hexafluoropropileno poniendo en contacto dicho material de partida con un agente reductor para producir una corriente de producto intermedio que comprende al menos un alcano que comprende 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano;
- 10 (b) opcionalmente, separar dicha corriente de producto intermedio en una pluralidad de corrientes de producto intermedio, comprendiendo dicha pluralidad de corrientes de producto intermedio dos o más corrientes seleccionadas del grupo que consiste en una primera corriente rica en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, una segunda corriente rica en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y una corriente de recirculación de alcano;
- 15 (c) deshidrofluorar, en presencia de un agente de deshidrohalogenación, al menos una porción de dicha corriente de proceso de producto intermedio de la etapa (a) o dicha pluralidad de corriente de proceso de producto intermedio de la etapa (b) para producir una corriente de producto que comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y al menos un alqueno adicional que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno; y
- (d) extraer de una corriente de producto deshidrofluorado una corriente de reacción de producto que comprende agente de deshidrohalogenación gastado; y
- (e) recuperar el agente de deshidrohalogenación gastado; en el que el agente de deshidrohalogenación comprende KOH.
- 20 2. Un método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno está presente en el material de partida de la etapa (a).
3. Un método de la reivindicación 2, en el que la fuente de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno es una corriente de alimentación separada, una corriente de recirculación o una mezcla de las mismas.
4. Un método de cualquier reivindicación precedente, en el que la etapa (b) no está presente.
5. Un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa (b) está presente.
- 25 6. Un método de cualquier reivindicación precedente, en el que el agente reductor comprende H₂.
7. Un método de producción de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno que comprende:
- (a) hidrogenar una corriente de material de partida que comprende hexafluoropropileno poniendo en contacto dicha corriente de material de partida con un agente reductor para producir una corriente de producto intermedio que comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropano o 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano;
- 30 (b) deshidrofluorar, en presencia de un agente de deshidrohalogenación, dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropano o dicho 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano para producir una corriente de producto que comprende 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno;
- (c) extraer de la corriente de producto una segunda corriente de producto que comprende agente de deshidrohalogenación gastado;
- 35 (d) recuperar el agente de deshidrohalogenación gastado; y
- (e) opcionalmente, concentrar el agente de deshidrohalogenación purificado y recircularlo de nuevo a la reacción de deshidrohalogenación;
- en el que el agente de deshidrohalogenación comprende KOH.
- 40 8. El método de la reivindicación 7, en el que la segunda corriente de producto comprende además un compuesto orgánico disuelto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y/o 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).
9. El método de la reivindicación 7, en el que la segunda corriente de producto comprende además sales subproducto del agente de deshidrohalogenación.
- 45 10. El método de la reivindicación 9 que comprende además convertir las sales subproducto en el agente de deshidrohalogenación.
11. El método de la reivindicación 10, en el que las sales subproducto comprenden KF.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la etapa (e) no está presente.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la etapa (e) está presente.
14. Un método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el agente reductor comprende H_2 .
15. Un método para la fabricación de una fluoroolefina que comprende:
- 5 (a) deshidrohalogenar 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) o 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) en presencia de KOH para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye);
- (b) extraer una corriente de reacción que comprende KOH gastado, compuestos orgánicos disueltos y, opcionalmente KF;
- (c) recuperar el KOH gastado;
- 10 (d) opcionalmente convertir el KF en KOH.
16. El método de la reivindicación 15, que comprende además concentrar el KOH convertido y recircularlo de nuevo a la reacción de deshidrohalogenación.
17. El método de la reivindicación 15 o la reivindicación 16, en el que la etapa (d) no está presente.
18. El método de la reivindicación 15 o la reivindicación 16, en el que la etapa (d) está presente.

15

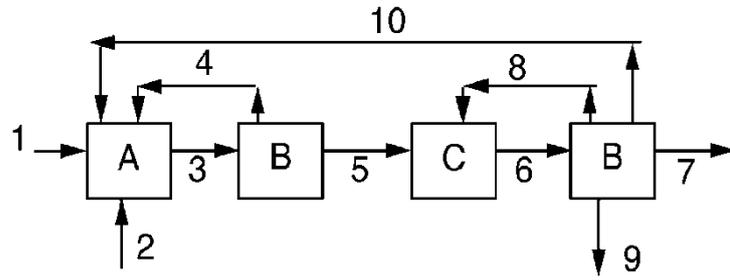


FIG. 1

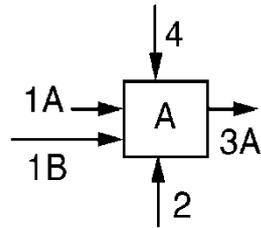


FIG. 2

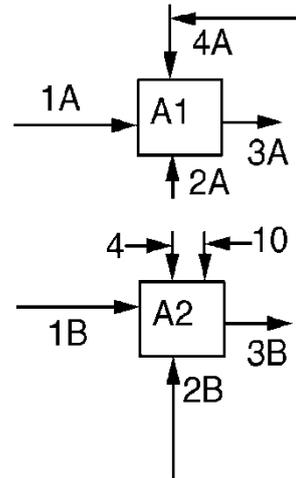


FIG. 3

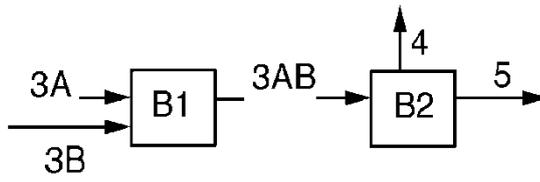


FIG. 4

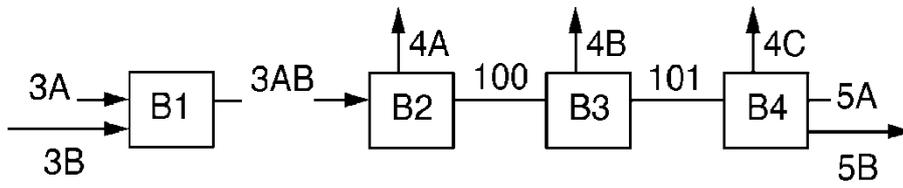


FIG. 4A

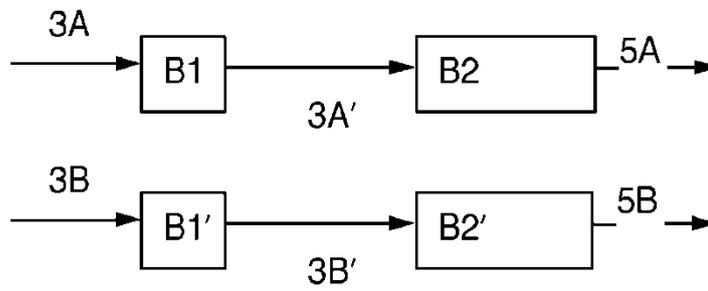


FIG. 5

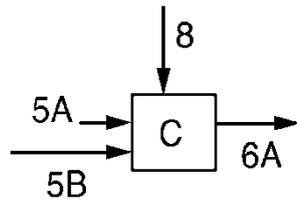


FIG. 6

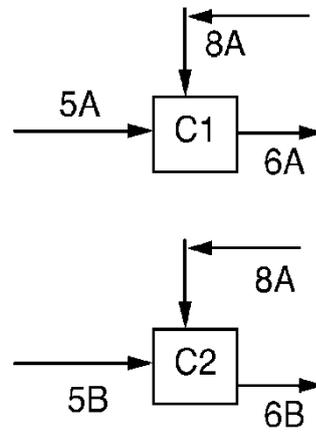


FIG. 7