

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 686**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/38** (2006.01)

**B01J 23/70** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 19/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2010 PCT/US2010/043460**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11017138**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10806914 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2461904**

54 Título: **Catalizador de hidrogenación**

30 Prioridad:

**03.08.2009 US 534323**

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

**29.01.2018**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**

**115 Tabor Road**

**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU;**

**TUNG, HSUEH SUNG y**

**MERKEL, DANIEL C.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 651 686 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

Catalizador de hidrogenación

**Antecedentes**

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a olefinas de hidrogenación que contienen al menos un enlace C-F.

2. Descripción de la técnica anterior

La hidrogenación catalítica de fluoroolefinas se usa con frecuencia en la producción de hidrofluorocarbonos como productos y/o compuestos intermedios útiles. Se han reconocido desde hace tiempo diversos metales, tales como Pd, soportados sobre un sustrato como catalizadores de hidrogenación altamente eficaces. Estos catalizadores son eficaces en particular en reacciones en fase gaseosa. La alúmina es conocida como soporte para estos catalizadores. La alúmina presenta varias fases diferentes, designadas típicamente mediante diferentes letras griegas, por ejemplo, alfa ( $\alpha$ ) (también conocida como corindón), beta ( $\beta$ ), chi ( $\chi$ ), kappa ( $\kappa$ ), eta ( $\eta$ ), theta ( $\theta$ ), delta ( $\delta$ ) y gamma ( $\lambda$ ). Cada una presenta una estructura cristalina y propiedades únicas. Por ejemplo, la alfa-alúmina está formada por cristales hexagonales, mientras que la gama-alúmina está formada por cristales cúbicos. (<http://www.infoplease.com/ce6/sci/A0803541.html>).

Las alúminas distintas de alúmina de fase alfa son conocidas como fases de transición debido a que se pueden transformar en la forma alfa a altas temperaturas. *Id.* Otras formas de alúmina incluyen alúmina amorfa (es decir, alúmina que carece de estructura cristalina) y alúmina activada que es una forma altamente porosa de alúmina deshidratada que presenta una gran superficie específica - con frecuencia significativamente por encima de 200 metros cuadrados por gramo ([http://en.wikipedia.org/wiki/Activated\\_alumina](http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_alumina)).

Típicamente, los soportes preferidos se caracterizan por una alta superficie específica. Por ejemplo, la patente de EE. UU. 2,657,980 indica que "al contrario que con la alúmina activada es la forma conocida de la alúmina conocida como corindón [alfa-alúmina], que no es microporosa y no es adecuada para [uso como catalizador de hidrogenación]". Véase también, la patente de EE. UU. 2,908,654 (que afirma que "no ha sido viable emplear corindón (a veces denominado alfa-alúmina) como portador para catalizador reformador altamente reactivo y para distinguirse de corindón, las calidades de portadores de catalizador se designan por términos tales como alúmina activada, alúmina de sorción o gamma-alúmina"). La alúmina amorfa también se ha referido como soporte para catalizadores de hidrogenación (patente de EE. UU. 2,875,158).

Los catalizadores de paladio/plata de baja concentración soportados sobre alfa-alúmina se han referido como catalizador de hidrogenación para hidrogenar de manera selectiva acetileno (patente de EE. UU. 4,404,124). Por el contrario, se han referido otras fases de alúmina como catalizador de hidrogenación para alquenos, en particular fluoroalquenos. Por ejemplo, I. L. Knunyants y E. I. Mysov (Kinetika i Kataliz, Vol. 8, núm., 4, pp. 834-840) referido como catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una superficie específica de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g para la hidrogenación de CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> a CHF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub> y CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub> (HFP) a CF<sub>3</sub>CHFCHF<sub>2</sub> (236ea). Basándose en la información de la superficie específica, la alúmina usada en este catalizador puede ser una de las alúminas de transición.

Sin embargo, debido a la existencia de escisión hidrogenolítica del enlace carbono-flúor, se genera una pequeña cantidad de HF durante la hidrogenación de fluoroolefina que puede atacar al soporte de catalizador de alúmina de transición produciendo un cambio en la estructura del catalizador y la desactivación del catalizador. Así, todos los soportes de alúmina de transición conocidos para los catalizadores metálicos son propensos a ser atacados por HF en la hidrogenación de fluoroolefinas, limitándose de ese modo la vida útil. De acuerdo con esto, queda la necesidad de un soporte de catalizador de larga duración para un catalizador útil en la hidrogenación de fluoroolefinas. Esta invención satisface esta necesidad entre otras.

La patente de EE. UU. 4,762,956 describe la hidrogenación de una impureza seleccionada de compuestos acetilénicos, dienos y mezclas de los mismos. La patente de EE. UU. 6,022,823 describe la producción de catalizadores de oro-paladio soportados. La patente de EE. UU. 4,158,737 describe un catalizador de metal noble del Grupo VIII soportado sobre alúmina y su uso en la preparación de ésteres orgánicos insaturados. La patente de EE. UU. 4,800,075 describe un procedimiento de antraquinona cíclico de lecho fijo para producir peróxido de hidrógeno en el que el catalizador de hidrogenación comprende paladio o una mezcla de paladio y platino sobre un soporte que contiene alfa-alúmina. La patente europea EP-0 644 173 describe la producción de 1, 1, 1, 2, 3-pentafluoropropeno a partir de 1, 1, 1, 2, 3, 3-hexafluoropropano poniendo en contacto hexafluoropropano gaseoso con carbón activo. La patente de EE. UU. 2006/217579 describe un catalizador para hidrogenar de manera selectiva compuestos acetilénicos a compuestos olefinicos, que comprende paladio soportado sobre un material de soporte de alúmina y comprende además un compuesto lantánido. Knunyants et al. ("Reactions of fluoro olefins. XIII. Catalytic hydrogenation of perfluoro olefins", IZVESTIA AKADEMII NAUK SSSR. SERIA HIMICESKAA, RU, 1960-01-01, ISSN 0002-3353, páginas 1412 - 1418) describen la hidrogenación de diversas olefinas en una variedad de condiciones.

## Sumario de la invención

Los solicitantes encontraron inesperadamente que los catalizadores de metal soportados sobre alfa-alúmina, que es el producto último de estas alúminas de transición con calcinación a alta temperatura y se caracteriza por una superficie específica pequeña (normalmente por debajo de 50 m<sup>2</sup>/g), proporcionan una actividad estable para la hidrogenación de fluoroolefinas, mientras los soportados sobre alúmina de transición tal como gamma-alúmina presentaron actividad inestable.

De acuerdo con esto, un aspecto de esta descripción es un método para la hidrogenación de una olefina que contiene al menos un enlace C-F usando un catalizador que comprende (a) 90 a 99,9 de alúmina, en donde dicha alúmina es el 90 % en peso alfa-alúmina y (b) 0,1 a 10 por ciento en peso de al menos un metal con valencia cero seleccionado de Pd, Ru, Pt, Rh e Ir y cualquier combinación de los mismos.

El catalizador puede prepararse por un método que comprende: (a) poner en contacto al menos una sal de metal, al menos un disolvente y alfa-alúmina para formar una suspensión; (b) retirar dicho disolvente de dicha suspensión para formar un polvo sin disolvente; (c) opcionalmente calcinar dicho polvo; (d) transformar dicho polvo en un catalizador soportado y (e) poner en contacto dicho catalizador de soporte con una composición gaseosa que comprende H<sub>2</sub> para activar dicho catalizador soportado, en donde dicho catalizador soportado activado comprende 90 a 99,9 por ciento en peso de alfa-alúmina deshidratada y 0,1 a 10 por ciento en peso de un metal de valencia cero derivado de dicha sal metálica, en donde el metal de valencia cero es como se definió anteriormente y en la reivindicación 1. En algunas realizaciones preferidas, el catalizador puede producirse por un método que comprende las etapas de: (a) disolver una sal de componente de metal (por ejemplo, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> para Pd) en un disolvente adecuado para formar una disolución; (b) añadir una cantidad adecuada de alfa-alúmina a dicha disolución para formar una suspensión; (c) eliminar el disolvente de dicha suspensión para formar una pasta (d) secar dicha pasta para formar polvo sin disolvente; (e) calcinar dicho polvo sin disolvente en flujo de N<sub>2</sub> durante 2 a 8 horas a 300-500 °C; (f) moler el polvo calcinado a un estado finamente dividido; (g) granular dicho polvo fino en comprimidos y (h) reducir dichos gránulos de catalizador en H<sub>2</sub> o flujo de H<sub>2</sub> diluido durante 2 a 4 horas a 150-250 °C previamente a su uso.

En una realización preferida, el método de hidrogenación comprende las etapas de (a) añadir hidrógeno y una fluoroolefina a un recipiente de reacción que contiene el catalizador de hidrogenación y (b) hacer reaccionar dicha fluoroolefina con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir un hidrofluorocarburo. Ejemplos no limitantes de hidrofluorocarburos que pueden producirse por la hidrogenación de ciertas fluoroolefinas incluyen: 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (254fb) y 1,1,1,2-tetrafluoropropano (254eb).

## Breve descripción del dibujo

La figura 1 muestra conversión de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno (HFP) frente al tiempo en línea durante la hidrogenación de HFP sobre catalizadores de Pd/gamma-alúmina al 0,5 % en peso y Pd/alfa-alúmina al 0,5 % en peso.

## Descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención

Según la presente descripción, los catalizadores de metal soportados sobre alfa-alúmina se emplean en la hidrogenación de fluoroolefinas a hidrofluorocarburos, en donde el metal es Pd, Ru, Pt, Rh e Ir y cualquier combinación de los mismos. La carga de metal puede variar dentro de un amplio intervalo, de 0,1 – 10 % en peso. Sin embargo, la carga de metal es preferiblemente 0,1 a 5 % en peso y más preferiblemente 0,1 a 1 % en peso. Se ha descubierto que el catalizador soportado con concentraciones de metal por debajo de 0,1 % en peso no son muy eficaces para hidrogenar fluoroolefinas o hidrofluoroolefinas.

En una realización, el catalizador puede prepararse por un método en el que se añade una sal de un componente de metal (por ejemplo, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o PdCl<sub>2</sub> para Pd) a una cantidad de disolvente suficiente para disolver o solubilizar sustancialmente la sal de metal. El disolvente preferido es uno en el que la sal de metal sea fácilmente soluble. La elección de disolvente puede variar dependiendo de las sales de metal particulares. Ejemplos de disolventes que pueden usarse para la preparación de las composiciones catalíticas de la presente invención incluyen: agua, alcoholes, éteres y mezclas de los mismos. Los alcoholes útiles incluyen alcoholes monohídricos y polihídricos. Los alcoholes más preferidos son aquéllos que son monohídricos y tienen 1 a 5 átomos de carbono. Un disolvente más preferido es agua.

Se añade la cantidad deseada de polvo de alfa-alúmina a la disolución de dicha sal metálica para formar una suspensión. Después de la formación de la suspensión, se retira sustancialmente todo del disolvente para formar una masa sólida de una mezcla de dicha sal de metal y dicha alfa-alúmina. Aunque puede retirarse el disolvente en una etapa, un método preferido es eliminar una porción del disolvente de la suspensión para formar una pasta y después seguir con secado de la pasta para formar la masa sólida. Puede usarse cualquier técnica convencional para eliminar el disolvente. Ejemplos de tales técnicas incluyen agitación vigorosa a temperatura ambiente o elevada, evaporación, sedimentación y decantación, centrifugación y filtración. Se prefiere separar por evaporación

una cantidad deseada de disolvente para formar la pasta. Después se seca la pasta por cualquier método adecuado para formar un polvo suelto, sustancialmente sin disolvente. Los métodos preferidos para secado incluyen secado en horno, lo más preferiblemente a temperaturas de 110 °C a 120 °C y secado por pulverización. Como se usa en la presente memoria, el término "sin disolvente" significa menos de 1 % en peso, preferiblemente 0,5 % en peso o menos, más preferiblemente 0,1 % en peso o menos y lo más preferiblemente no quedará disolvente en el polvo después de la eliminación de disolvente/secado. Con la eliminación de disolvente, el polvo tomará la forma de una masa sólida (o polvo) de una mezcla de partículas de dicha sal de metal y dicha alfa-alúmina.

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

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

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

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

Con respecto al número de etapas de reacción, los solicitantes han encontrado sorprendente e inesperadamente que la conversión total y la selectividad de la reacción pueden conseguirse a niveles relativamente altos mediante el uso de al menos dos etapas de reacción en la que la primera etapa de reacción se realiza en condiciones eficaces para conseguir una primera tasa relativamente baja de conversión para producir un efluente de reacción de la primera etapa y al menos una segunda etapa de reacción que se alimenta mediante al menos una porción de dicho efluente de la primera etapa y que se realiza en condiciones eficaces para consentir una segunda tasa de conversión mayor que dicha primera tasa. Preferiblemente, las condiciones de reacción se controlan en cada una de las etapas primera y segunda para conseguir la conversión deseada de acuerdo con la presente invención. Como se usa en la presente memoria, el término "condiciones de reacción" se destina a incluir el singular y significa control de uno o más parámetros del procedimiento cualesquiera que puedan ser modificados por el operador de la reacción para producir la conversión del material de alimentación de acuerdo con las explicaciones contenidas en la presente memoria. Como ejemplo, pero no como limitación, la conversión del material de alimentación puede controlarse o regularse controlando o regulando uno o más cualesquiera de lo siguiente: la temperatura de la reacción, el caudal de los agentes reaccionantes, la presencia de diluyente, la cantidad de catalizador presente en el recipiente de reacción, la forma y el tamaño del recipiente de reacción, la presión de la reacción y cualquier combinación de estos y otros parámetros del procedimiento que estarán disponibles y serán conocidos para los expertos en la materia a la vista de la descripción contenida en la presente memoria.

Los solicitantes han encontrado que en realizaciones preferidas el paso de controlar la conversión en la primera etapa de la reacción de hidrogenación se consigue por la selección juiciosa y el control de la cantidad de catalizador presente en la primera etapa de reacción respecto a la tasa de alimentación de uno o más de los agentes reaccionantes y/o mediante la selección juiciosa y el control de la temperatura de la reacción y preferiblemente por la selección juiciosa y el control de los dos parámetros de estos procedimientos. La etapa de seleccionar juiciosamente la cantidad de catalizador que se tiene que usar en la primera etapa de reacción incluye el paso de estimar la cantidad de catalizador teóricamente necesaria para convertir el 100 % del material de la alimentación. Dicha estimación puede obtenerse por cualquier método conocido para hacer dicha estimación, que debería ser evidente para los expertos en la materia a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria. Además, el paso que seleccionar juiciosamente la cantidad de catalizador puede implicar también llevar a cabo estudios comparativos, piloto o similar para determinar la cantidad del catalizador particular que está usando que es necesario para convertir el 100 % del material de alimentación con la tasa de alimentación con otros parámetros del procedimiento que de otro modo se han elegido. Basándose en esta estimación, las realizaciones preferidas de la presente invención incluyen entonces el paso de proporcionar en la primera etapa de reacción una cantidad de catalizador que está sustancialmente por debajo de la cantidad requerida para el 100 % de conversión e incluso más preferiblemente es suficientemente baja para que dé como resultado una conversión de la olefina de alimentación de desde 10 % a 60 %, más preferiblemente de 10 % a 40 % e incluso más preferiblemente de 10 % a 25 %. Una vez más, los expertos en la materia apreciarán que el paso de elección juiciosa de la cantidad de catalizador puede incluir además realizar estudios adicionales comparativos, piloto u otros estudios con la cantidad reducida de catalizador y ajustar la cantidad de catalizador de acuerdo con esto. Se considera que todos esos estudios y estimaciones pueden conseguirse sin experimentación excesiva a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria.

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

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

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

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

Las composiciones catalíticas descritas en la presente invención son útiles en la conversión de fluoroolefinas en hidrofluorocarburos. Los catalizadores son estables debido a su resistencia al ataque de HF y pueden volver a utilizarse después de la regeneración. Pueden usarse uno o más catalizadores de hidrogenación descritos en la presente invención para una o más etapas de reacción de acuerdo con la presente invención.

Así, algunas realizaciones de los presentes métodos comprenden poner una fluoroolefina y un agente de hidrogenación, tal como H<sub>2</sub>, en contacto con una primera cantidad de catalizador en una primera etapa de reacción para producir una corriente de reacción que comprenda hidrofluorocarburo(s), fluoroolefina no reaccionada e hidrógeno; poner en contacto al menos una porción de esta primera corriente de efluente con una segunda cantidad de catalizador en una segunda etapa de reacción para producir un hidrofluorocarburo, en donde la segunda cantidad de catalizador es mayor que la primera cantidad de catalizador y en donde la conversión en la fluoroolefina es mayor en la segunda etapa de reacción.

La tabla 1 explica ejemplos de hidrofluorocarburos y fluoroolefinas a partir de los que pueden obtenerse (fluoroolefina en la columna de la izquierda y el correspondiente hidrofluorocarburo en la columna de la derecha).

Tabla 1

Fluoroolefinas	Hidrofluorocarburos
1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno CF <sub>3</sub> CF=CF <sub>2</sub> (1216)	1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano CF <sub>3</sub> CHFCHF <sub>2</sub> (236ea)

1,2,3,3,3-pentafluoropropeno $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (Z/E-1225ye)	1,1,1,2,3-pentafluoropropano $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (245eb)
1,1,3,3,3-pentafluoropropeno $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (1225zc)	1,1,1,3,3-pentafluoropropano $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (245fa)
1,3,3,3-tetrafluoropropeno $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (trans/cis-1234ze)	1,1,1,3-tetrafluoropropano $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ (254fb)
2,3,3,3-tetrafluoropropeno $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf)	1,1,1,2-tetrafluoropropano $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ (254eb)

### Ejemplos

Los siguientes son ejemplos de la invención y no se deben interpretar como limitantes.

5 Ejemplo 1: Comparación de catalizadores de Pd soportados sobre gamma-alúmina y alfa-alúmina para hidrogenación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno

Se compararon Pd/gamma-alúmina al 0,5 % en peso y Pd/alfa-alúmina al 0,5 % en peso, que tenían una superficie específica de  $243 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $33 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente, para hidrogenación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno (HFP). Se cargaron aproximadamente 2 g de catalizador diluido con 20 ml de empaquetamiento Monel en un reactor tubular Monel de 1,9 cm (3/4") y se redujo in situ en flujo de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  al 10 % durante 2 horas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se alimentó HFP al reactor con una tasa de 5 g/h y se coalimentó  $\text{H}_2$  según una relación molar de  $\text{H}_2/\text{HFP}$  igual a 1,5. Como se muestra en la tabla 2, ambos catalizadores proporcionaron inicialmente una conversión de HFP casi completa y una selectividad de 236ea por encima de 99,5 %. Sin embargo, como se muestra en la figura 1, mientras no se observó desactivación por el catalizador de Pd/alfa-alúmina al 0,5 % en peso incluso después de 1000 h en línea, se observó una rápida desactivación por el Pd/gamma-alúmina al 0,5 % en peso empezando alrededor de 600 h en línea. Esto indica que el catalizador de Pd soportado sobre alfa-alúmina es mucho más estable que el catalizador de Pd soportado sobre gamma-alúmina.

Tabla 2 Hidrogenación de HFP por catalizadores de Pd soportados sobre alúmina\*

Catalizador	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Conversión, % HFP	Selectividad, % 236ea	Selectividad, % otros
Pd/ $\gamma$ -alúmina al 0,5%	100	99,9	99,6	0,4
Pd/ $\alpha$ -alúmina al 0,5%	100	98,2	99,9	0,1

\*datos obtenidos después de 2 h en línea.

Ejemplo 2: Hidrogenación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno sobre catalizador de Pd soportado sobre alfa-alúmina

20 Se usó catalizador de Pd/alfa-alúmina al 0,5 % en peso, que tenía una superficie específica de  $33 \text{ m}^2/\text{g}$ , para hidrogenación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno (HFP). Se cargó aproximadamente 1 g de catalizador diluido con 10 ml de empaquetamiento Monel en un reactor tubular Monel de 1,9 cm (3/4") y se redujo in situ en flujo de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  al 10 % durante 2 horas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se alimentó HFP al reactor con una tasa de 65 g/h y se coalimentó  $\text{H}_2$  según una relación molar de  $\text{H}_2/\text{HFP}$  igual a 1,5. El análisis de GC de la corriente de producto mostró que el catalizador proporcionaba una conversión de HFP de alrededor del 55 % y una selectividad de 245eb de aproximadamente 99,5 %. No se observó desactivación durante el periodo de tiempo del ensayo que duró 800 horas, indicando que el catalizador de Pd soportado sobre alfa-alúmina podía proporcionar actividad estable para hidrogenación de HFP.

Ejemplo 3: Hidrogenación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno sobre catalizador de Pd soportado sobre alfa-alúmina

30 Se usó catalizador de Pd/alfa-alúmina al 0,5 % en peso, que tenía una superficie específica de  $33 \text{ m}^2/\text{g}$ , para hidrogenación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (1225ye). Se cargaron aproximadamente 0,5 g de catalizador diluido con 10 ml de empaquetamiento Monel en un reactor tubular Monel de 1,9 cm (3/4") y se redujo in situ en flujo de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  al 10 % durante 2 horas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se alimentó 1225ye al reactor con una tasa de 30 g/h y se coalimentó  $\text{H}_2$  según una relación molar de  $\text{H}_2/1225\text{ye}$  igual a 1,5. El análisis de GC de la corriente de producto mostró que el catalizador proporcionaba una conversión de 1225ye de alrededor del 45 % y una selectividad de 245eb de aproximadamente 98,5 %. No se observó desactivación durante el periodo de tiempo del ensayo que duró 800 horas, indicando que el catalizador de Pd soportado sobre alfa-alúmina podía proporcionar actividad estable para

hidrogenación de 1225ye.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para hidrogenar un compuesto que comprende:
- 5 poner en contacto un agente reaccionante que comprende una olefina, en el que dicha olefina tiene al menos un enlace carbono-flúor, con un catalizador de hidrogenación soportado en condiciones de reacción eficaces para formar un producto de reacción que comprende un derivado hidrogenado de dicha olefina; en el que dicho catalizador de hidrogenación soportado comprende:
- (a) 90 a 99,9 % en peso de alúmina, en donde dicha alúmina es al menos el 90 % en peso alfa-alúmina y
- (b) 0,1 a 10 % en peso de al menos un metal con valencia cero, en donde dicho al menos un metal con valencia cero se selecciona del grupo que consiste en Pd, Ru, Pt, Rh e Ir.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, en donde la carga de metal es 0,1 a 5 % en peso.
3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la carga de metal es 0,1 a 1 % en peso.
4. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde dicha olefina es una fluoroolefina o una hidrofluoroolefina.
- 15 5. Un método según la reivindicación 4, en donde dicho derivado hidrogenado de dicha olefina es un hidrofluoroalcano.
6. Un método según la reivindicación 4, que comprende las etapas de:
- a) añadir hidrógeno y una fluoroolefina a un recipiente de reacción que contiene el catalizador de hidrogenación y
- b) hacer reaccionar dicha fluoroolefina con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir un hidrofluorocarburo.
- 20 7. Un método según la reivindicación 6, en donde dicho hidrofluorocarburo producto se selecciona de: 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb) y 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb).
8. Un método según la reivindicación 7, en donde dicho agente reaccionante de fluoroolefina y dicho hidrofluorocarburo producto de reacción se selecciona de las siguientes combinaciones:
- 25 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (FO-1216; HFP) y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea); 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb); 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) y 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb).
- 30 9. Un método según cualquier reivindicación precedente, en donde dicha reacción de hidrogenación comprende al menos dos etapas de reacción.
10. Un método según la reivindicación 9, en donde dicha reacción de hidrogenación comprende 10 o más etapas de reacción.
- 35 11. Un método según la reivindicación 9, en donde dicha reacción de hidrogenación comprende al menos dos etapas de reacción en fase vapor.
12. Un método según la reivindicación 9, en donde al menos una porción del efluente de la primera etapa de reacción se alimenta a una segunda etapa de reacción en la que la fluoroolefina no reaccionada en el efluente se convierte en un hidrofluorocarburo producto deseado.
- 40 13. Un método según la reivindicación 9, en donde todas las etapas de reacción tienen lugar en un único recipiente de reacción tubular.
- 45 14. Un método según la reivindicación 1, en donde dicha puesta en contacto comprende alimentar dicha olefina a una primera etapa de un reactor de fluoración con una tasa que es 60 % a 90 % por encima de la productividad de dicho catalizador de hidrogenación y en donde dicho producto de reacción comprende además al menos una porción de dicha olefina a partir de dicho agente reaccionante que permanece no reaccionado con posterioridad a dicha puesta en contacto y en donde dicho método comprende además convertir, en una o más etapas posteriores de dicho reactor de fluoración e hidrogenación, el 20 a 100 por cien de dicha olefina en dicho producto de reacción en dicho derivado hidrogenado de dicha olefina.

FIGURA 1

