

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 444**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2009 PCT/IB2009/005095**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09118632**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2009 E 09725078 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2271604**

54 Título: **Procedimiento para la preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno**

30 Prioridad:

28.03.2008 FR 0801727

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

25.10.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DEVIC, MICHEL;
GUILLET, DOMINIQUE;
GUIRAUD, EMMANUEL y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 687 444 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno

5 Campo de la invención

La invención tiene como objeto un procedimiento de preparación de compuestos fluorados, esto es, el compuesto fluorado 1234yf.

10 Antecedentes de la técnica

Los hidrofluorocarbonos (HFC) y, en particular, las hidrofluoroolefinas, tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) son unos compuestos conocidos por sus propiedades de refrigerantes y fluidos caloportadores, extintoras, propulsores, agentes espumantes, agentes expansores, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos de soporte, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y de los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFOs no contienen cloro y, por lo tanto, no plantean un problema para la capa de ozono.

20 Se conocen varios procedimientos de fabricación del 1234yf.

El documento WO 2008/002499 describe un procedimiento de producción de una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) y de 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234ze) por pirolisis de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb).

25 El documento WO 2008/002500 describe un procedimiento de producción de una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) y de 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234ze) por conversión catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb) sobre un catalizador de deshidrofluoración.

30 Estas dos solicitudes anteriormente citadas tienen como propósito, por lo tanto, la producción de una mezcla que contiene una parte sustancial de producto 1234ze.

El documento WO 2007/056194 describe la preparación de 1234yf por deshidrofluoración de 245eb, en concreto, sobre catalizador a base de níquel, de carbono o una combinación de estos.

35 El documento Knunyants et al., Journal of the USSR Academy of Sciences, Departamento de Química, "reactions of fluoro-olefins", informe 13., "catalytic hydrogenation of perfluoro-olefins", 1960, describe de forma distinta diversas reacciones químicas sobre unos compuestos fluorados. Este documento describe la hidrogenación sustancialmente cuantitativa de HFP sobre un catalizador a base de paladio soportado sobre platino, pasando la temperatura de 20 °C a 50 °C, luego manteniéndose en este valor. Este documento describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea) por paso a través de una suspensión de KOH, para producir 1,2,3,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye). Este documento describe la hidrogenación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye) en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb) sobre un catalizador paladio soportado sobre alúmina. En el transcurso de esta hidrogenación, también se produce una reacción de hidrogenolisis, produciéndose una cantidad significativa de 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Este documento describe la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-pentafluoropropano (245eb) en 2,3,3,3,-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) por paso en una suspensión de KOH. Estas reacciones se describen de manera independiente las unas de las otras, aunque se indique que es posible combinarlas para sintetizar una gama de derivados de etileno, propileno e isobutileno que contienen unas cantidades variables de flúor.

50 El documento US-P-5396000 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye), seguido de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. La deshidrohalogenación del 236ea en 1225ye se efectúa en fase gaseosa, enviándose el producto de la reacción, en un ejemplo, directamente al reactor siguiente en el cual tiene lugar la hidrogenación del compuesto 1225ye en compuesto 245eb. También se indica en este documento que el compuesto 236ea puede obtenerse por hidrogenación de hexafluoropropileno (HFP), haciendo referencia al documento Knunyants et al. anteriormente citado.

60 El documento US-P-5679875 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye), seguido de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. Las reacciones se efectúan en fase de gas. También se indica en este documento que el compuesto 236ea puede obtenerse por hidrogenación de hexafluoropropileno (HFP), haciendo referencia, de entre otros, al documento Knunyants et al. anteriormente citado.

65 Knunyants et al., Bulletin of the Academy of Sci. of the USSR, 8, 1412-1418 (1960) describe unas etapas de transformación del hexafluoropropeno (HFP) en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, luego en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, por hidrogenación,

deshidrofluoración, hidrogenación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Las etapas descritas son independientes. Los productos obtenidos en cada etapa se aíslan y destilan. No se describe ningún procedimiento continuo.

5 La solicitud internacional WO 2008/030440 describe un procedimiento de preparación de 1234yf, en el cual el 1225ye ($\text{CF}_3\text{-CF=CHF}$) se hidrogena en 245eb ($\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{F}$) en presencia de un catalizador, luego el 245eb se deshidrofluora en 1234yf ($\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$). El 1225ye puede prepararse a partir de 236ea o de 236cb, según la patente de los Estados Unidos US 6 369 284.
No se describe ningún procedimiento continuo.

10 Existe una necesidad de un procedimiento de preparación de 1234yf a partir de un producto de partida que sea fácilmente accesible y que conduzca al producto buscado con una selectividad elevada y ventajosamente un rendimiento elevado.

15 Resumen de la invención

La invención proporciona, por lo tanto, un procedimiento continuo en fase de gas de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las siguientes etapas:

- 20 (i) hidrogenación de hexafluoropropileno en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano;
(ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa anterior en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1; en presencia de hidrógeno
(iii) hidrogenación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa anterior en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano;
25 (iv) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa anterior en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.

Según unos modos de realización:

- 30 - el hidrógeno se introduce durante la etapa (i) y/o la etapa (iii) según una relación molar sobreestequiométrica.
- la etapa (ii) se implementa en presencia de hidrógeno, preferentemente con una relación molar H_2 /producto que hay que reaccionar comprendida entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10 y la etapa (iv) se implementa en ausencia de hidrógeno.
- la etapa (ii) se implementa en presencia de hidrógeno, preferentemente con una relación molar H_2 /producto que hay que reaccionar comprendida entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10 y la etapa (iv) se implementa en presencia de hidrógeno, preferentemente con una relación molar H_2 /producto que hay que reaccionar comprendida entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.
- la cantidad total de hidrógeno se introduce durante la etapa (i).
- la relación molar H_2 /hexafluoropropileno está comprendida entre 2,3 y 30, ventajosamente entre 3 y 20.
40 - la relación molar H_2 /hexafluoropropileno es de aproximadamente 2.
- el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que no ha reaccionado en el transcurso de la etapa (ii) se separa después de la etapa (ii) o después de la etapa (iii), pero antes de la etapa (iv) y se recicla eventualmente en la etapa (ii) y/o en la etapa (i).
- el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que no ha reaccionado en el transcurso de la etapa (ii) no se separa antes de las etapas (iii) y (iv), se obtiene 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 suplementario en el transcurso de la etapa (iv) a partir del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que no ha reaccionado y este 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 suplementario se separa, a continuación, y eventualmente se recicla en la etapa (iii) y/o eventualmente la etapa (ii).
45 - las etapas de hidrogenación (i) y (iii) se implementan en el mismo reactor, preferentemente con el mismo catalizador, estando eventualmente presente una etapa de separación.
- las etapas de deshidrofluoración (ii) y (iv) se implementan en el mismo reactor, preferentemente con el mismo catalizador y en el que el procedimiento comprende, además, una etapa de separación que separa los productos procedentes de dicho reactor, en concreto, en una fracción que contiene el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.
- el flujo de la etapa (ii) que contiene el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 se envía directamente sin separación hacia la etapa (iii) en el transcurso de la cual se produce hidrogenación.
50 - las etapas (i), (ii) y (iii) se implementan en el mismo reactor, sobre unos lechos de catalizadores diferentes.
- las etapas (i), (ii) y (iii) se implementan en tres reactores inmediatamente en serie sin separación intermedia.
- al término de esta etapa (iii) se procede a una separación, se recupera un flujo de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y eventualmente de HF que se recicla a la entrada del procedimiento y se recupera un flujo de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y eventualmente de hidrógeno que se envían hacia la etapa (iv).
60

Descripción detallada de modos de realización

65 La invención utiliza cuatro reacciones en serie, implementadas de forma continua, en fase gaseosa, enviándose los productos de reacción a la etapa siguiente, eventualmente después de haber experimentado un tratamiento, por ejemplo, de separación, si es necesario.

En el procedimiento, las etapas de reacción se implementan de modo continuo sobre unos flujos en fase de gas. De este modo, se obtiene un procedimiento económico de preparación del compuesto 1234yf, estando el producto de partida, HFP, disponible fácilmente en el mercado, a un coste escaso.

- 5 Las etapas de hidrogenación se implementan de forma convencional para el experto en la materia. El experto en la materia podrá elegir las condiciones operativas para que las reacciones sean sustancialmente cuantitativas.

Los catalizadores susceptibles de utilizarse en estas reacciones son los conocidos para este fin. En concreto, se pueden citar los catalizadores a base de un metal del grupo VIII o renio. Este catalizador puede estar soportado, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, fluoruro de aluminio, etc. o puede no estar soportado, como el níquel de Raney. Como metal, se puede utilizar platino o paladio, en particular, paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o alúmina. También se puede asociar este metal con otro metal, como la plata, el cobre, el oro, el telurio, el zinc, el cromo, el molibdeno y el talio. Estos catalizadores de hidrogenación se conocen.

- 15 El catalizador puede estar presente en cualquier forma apropiada, por ejemplo, en forma de lecho fijo o fluidizado, preferentemente en lecho fijo. La dirección de flujo puede ser de arriba hacia abajo o de abajo hacia arriba. El lecho de catalizador también puede comprender una distribución particular del catalizador, con el fin de gestionar los flujos de calores generados por la reacción exotérmica. De este modo, es posible prever unos gradientes de densidad de carga, de porosidad, etc. del catalizador, con el fin de regular la exotermia de la reacción. Por ejemplo, se puede prever que la primera parte del lecho comprenda menos catalizador, mientras que la segunda parte comprende más de este.

También se pueden prever unas etapas de regeneración del catalizador, de forma conocida.

- 25 También se puede prever la utilización de un gas de dilución como el nitrógeno.

Las etapas de hidrogenación son exotérmicas. La temperatura de reacción puede controlarse con la ayuda de medios dispuestos para ello en el reactor, si es necesario. La temperatura puede variar en algunas decenas de grados en el transcurso de la reacción, siendo la reacción (i) más exotérmica que la reacción (iii). Por ejemplo, la temperatura de entrada puede variar de 20 °C a 150 °C y la ganancia de temperatura puede variar de 5 °C a 100 °C.

El tiempo de contacto (proporción entre el volumen de catalizador y el flujo total de la carga) está comprendido en general entre 0,1 y 100 segundos, preferentemente entre 1 y 50 segundos y ventajosamente entre 2 y 10 segundos.

- 35 La cantidad de hidrógeno inyectada puede variar en unas grandes medidas. La relación H₂/carga puede variar en unas grandes medidas, en concreto, entre 1 (la cantidad estequiométrica) y 30, en concreto, entre 1,5 y 20, ventajosamente entre 3 y 10. Una relación elevada conducirá a una dilución y, por lo tanto, una mejor gestión de la exotermia de la reacción.

- 40 Las reacciones de deshidrofluoración también se implementan de forma convencional por el experto en la materia.

La reacción de deshidrofluoración puede implementarse por paso en una solución básica, en concreto, de KOH.

45 La reacción de deshidrofluoración se implementa preferentemente con un catalizador de deshidrofluoración. Este catalizador es, por ejemplo, un catalizador a base de un metal, en concreto, de un metal de transición o un derivado óxido o halogenuro u oxihalogenuro de un metal de este tipo. Unos catalizadores son, por ejemplo, FeCl₃, oxifluoruro de cromo, Ni (que incluye los retículos de Ni mesh), NiCl₂, CrF₃ y sus mezclas. Otros catalizadores posibles son los catalizadores soportados sobre carbono, los catalizadores a base de antimonio, los catalizadores a base de aluminio (tal como AlF₃ y Al₂O₃ y oxifluoruro de aluminio y alúmina fluorada), de paladio, de platino, de rodio y de rutenio. Se podrá hacer referencia a la lista dada en el documento US-P-5396000, columna 1, línea 50 a columna 2, línea 2 o a la lista dada en el documento WO 2007/056194, página 16, líneas 13-23.

Según una variante, se utiliza un catalizador mixto.

- 55 Este catalizador, contiene a la vez cromo y níquel. La relación molar Cr:Ni, con respecto al elemento metálico, está comprendida generalmente entre 0,5 y 5, por ejemplo, entre 0,7 y 2, en concreto, próxima a 1. El catalizador puede contener en peso de un 0,5 a un 20 % de cromo y de un 0,5 a un 20 % de níquel y, preferentemente, entre un 2 y un 10 % de cada uno de los metales.

- 60 El metal puede estar presente en forma metálica o en forma de derivados, en concreto, óxido, halogenuro u oxihalogenuro, obteniéndose estos derivados, en concreto, halogenuro y oxihalogenuro, por activación del metal catalítico. Aunque la activación del metal no sea necesaria, se prefiere.

El soporte es a base de aluminio. Se pueden citar varios soportes posibles, como la alúmina, la alúmina activada o los derivados de aluminio. Estos derivados de aluminio son, en concreto, unos halogenuros u oxihalogenuros de aluminio, descritos, por ejemplo, en el documento US-P-4902838 u obtenidos por el procedimiento de activación

descrito más abajo.

El catalizador puede comprender el cromo y níquel en una forma no activada o en forma activada, sobre un soporte que también ha experimentado la activación del metal o no.

5 El catalizador puede prepararse a partir de alúmina (en general, una alúmina denominada activada; esta alúmina activada es una alúmina de porosidad elevada y es distinta de la alúmina que ha experimentado el tratamiento de activación del metal). En una primera etapa la alúmina se transforma en fluoruro de aluminio o en mezcla de fluoruro de aluminio y de alúmina, por fluoración con la ayuda de aire y de ácido fluorhídrico, dependiendo la tasa de transformación de la alúmina en fluoruro de aluminio sustancialmente de la temperatura a la cual se efectúa la fluoración de la alúmina (en general, entre 200 °C y 450 °C, preferentemente entre 250 °C y 400 °C). El soporte se impregna, a continuación, con la ayuda de soluciones acuosas de sales de cromo y de níquel o con la ayuda de soluciones acuosas de ácido crómico, de sal de níquel y de metanol (que sirve de reductor al cromo). Como sales de cromo y de níquel, se pueden emplear unos cloruros u otras sales, tales como, por ejemplo, los oxalatos, formiatos, acetatos, nitratos y sulfatos o el bicromato de níquel, en la medida en que estas sales sean solubles en la cantidad de agua susceptible de ser absorbida por el soporte. El catalizador también puede prepararse por impregnación directa de la alúmina (que, en general, está activada) con la ayuda de las soluciones de los compuestos de cromo y de níquel mencionadas más arriba. En este caso, la transformación de al menos una parte (por ejemplo, un 70 % o más) de la alúmina en fluoruro de aluminio u oxifluoruro de aluminio se efectúa durante la etapa de activación del metal del catalizador.

Las alúminas activadas susceptibles de utilizarse para la preparación del catalizador son unos productos bien conocidos, disponibles comercialmente. Generalmente, están preparadas por calcinación de hidratos de alúmina (hidróxidos de aluminio) a una temperatura comprendida entre 300 °C y 800 °C. Las alúminas (activadas o no) pueden contener unos contenidos importantes (hasta 1 000 ppm) de sodio sin que esto perjudique las prestaciones catalíticas.

Preferentemente, pero sin que esto sea necesario, el catalizador está acondicionado o activado, es decir, transformado en constituyentes activos y estables (en las condiciones de reacción) por una operación previa denominada de activación. Este tratamiento puede realizarse ya sea "*in situ*" (en el reactor de deshidrofluoración) o bien en un aparataje adecuado diseñado para resistir las condiciones de activación.

Esta etapa de activación comprende, en general, las siguientes etapas:

- 35 - Una etapa de secado. Esta etapa de secado se efectúa a alta temperatura (250 °C a 450 °C, preferentemente 300 °C a 350 °C), en general, en corriente de nitrógeno o de aire. Esta etapa puede estar eventualmente antecedida en un primer momento por una primera etapa de secado a baja temperatura (100 °C a 150 °C, preferentemente 110 °C a 120 °C) en presencia de aire o de nitrógeno. La duración de la etapa de secado puede estar comprendida entre 10 y 50 horas.
- 40 - Una etapa de fluoración. Esta etapa de fluoración se implementa a baja temperatura (180 °C a 350 °C) por medio de una mezcla de ácido fluorhídrico y de nitrógeno, controlando el contenido de HF de forma que la temperatura no rebase 350 °C. La duración de la etapa de fluoración puede estar comprendida entre 10 y 50 horas.
- 45 - Eventualmente, una etapa de acabado en corriente de ácido fluorhídrico puro o diluido por nitrógeno a una temperatura que puede llegar hasta 450 °C. La duración de la etapa de acabado puede estar comprendida entre 2 y 15 horas.

Durante esta operación, los precursores catalíticos (por ejemplo, halogenuros de níquel y de cromo, cromato o bicromato de níquel, óxido de cromo) se transforman en fluoruros y/u oxifluoruros correspondientes, lo que conlleva una liberación de agua y/o de ácido clorhídrico. El análisis químico de los elementos (cromo, níquel, flúor, aluminio, oxígeno), después de esta activación, permite verificar la composición mineral del catalizador.

Un catalizador de este tipo se describe en el documento europeo EP-A-486333, en particular, en la página 3, líneas 11-48, ejemplos 1A, 2A y 4A, pasos a los cuales se remite.

55 Las etapas de deshidrofluoración se implementan a unas temperaturas que pueden estar comprendidas entre 150 °C y 600 °C, preferentemente entre 300 y 500 °C y ventajosamente entre 300 y 450 °C, en concreto, entre 300 y 400 °C.

60 El tiempo de contacto (proporción entre el volumen de catalizador y el flujo total de la carga) está comprendido en general entre 0,1 y 100 segundos, preferentemente entre 1 y 50 segundos y ventajosamente entre 2 y 20 segundos en el caso de la reacción que conduce al 1234yf y entre 5 y 40 segundos en el caso de la reacción que conduce al 1225ye.

65 En la reacción puede utilizarse un gas diluyente (nitrógeno, helio, argón). La presión en las diferentes reacciones puede ser atmosférica o inferior o superior a esta presión atmosférica. La presión puede variar de una reacción a la otra, llegado el caso.

Las reacciones se implementan en uno o varios reactores dedicados a las reacciones que implican unos halógenos. El experto en la materia conoce unos reactores de este tipo y pueden comprender unos revestimientos interiores a base, por ejemplo, de Hastelloy®, Inconel®, Monel® o de fluoropolímeros. El reactor también puede comprender unos medios de intercambio de calor, en caso necesario.

En el caso en que el hidrógeno se utiliza en exceso en la etapa de hidrogenación anterior a la etapa de deshidrofluoración, entonces, estará presente hidrógeno durante la deshidrofluoración. También se puede prever inyectar hidrógeno en esta etapa (ii), sin que por ello este hidrógeno provenga de la etapa (i). La relación H_2 /carga de deshidrofluoración puede variar en unas grandes medidas, en concreto, entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.

Esta presencia de hidrógeno permite obtener una mayor selectividad en el producto buscado; preferentemente una selectividad más estable en el tiempo. Asimismo, la formación de elementos pesados se reduce preferentemente. En presencia de hidrógeno, la selectividad es muy elevada en el producto buscado, 1225ye o 1234yf, selectividad que preferentemente es estable en el tiempo.

En efecto, para las dos reacciones de deshidrofluoración, el producto de partida puede representarse por la fórmula (I), $CF_3-CHF-CHFX$, en el cual X es hidrógeno o flúor. De este modo, el producto de partida puede corresponder a la fórmula (Ia) $CF_3-CHF-CHF_2$ (F236ea) o a la fórmula (Ib) $CF_3-CHF-CH_2F$ (F245eb). En estos dos casos, la eliminación de HF en la fórmula I puede conducir a dos productos, el primero de fórmula (II) $CF_3-CF=CHX$ y el segundo de fórmula (III) $CF_3-CH=CFX$, según el flúor que se elimine. Por lo tanto, hay un problema de selectividad durante la eliminación de HF de la molécula del producto de fórmula (I). Un problema de selectividad de este tipo no se plantea si el producto de partida no presenta flúor sobre el carbono terminal destinado a llevar el doble enlace, como, por ejemplo, el F245cb, que solo puede conducir al 1234yf por eliminación de HF.

Cuando el producto de partida es el producto de fórmula (Ia) (236ea), el producto buscado corresponde a la fórmula (IIa), esto es, $CF_3-CF=CHF$ (1225ye), mientras que el producto no buscado corresponde a la fórmula (IIIa), esto es, $CF_3-CH=CF_2$ (1225zc).

Cuando el producto de partida es el producto de fórmula (Ib) (245eb), el producto buscado corresponde a la fórmula (IIb), esto es, $CF_3-CF=CH_2$ (1234yf), mientras que el producto no buscado corresponde a la fórmula (IIIb), esto es, $CF_3-CH=CHF$ (1234ze).

La selectividad de producto de fórmula (II), ya sea (IIa) o (IIb), es muy elevada, superior a un 90 %, preferentemente superior a un 95 % e incluso ventajosamente superior o igual a un 98 %.

La conversión también es muy elevada. Ventajosamente, la conversión es estable en el tiempo.

La alimentación de reactivos se hace, en general, de modo continuo o puede escalonarse, llegado el caso. Los puntos para las eventual(es) separación(iones) y/o reciclaje(s) son variables, en cabecera de procedimiento o en unos niveles intermedios.

Está presente hidrógeno durante la etapa (ii) de deshidrofluoración. Este hidrógeno puede inyectarse durante esta etapa o puede provenir de un exceso de hidrógeno utilizado en la primera etapa que no se separa antes de la etapa (ii). Según un modo de realización, se introduce hidrógeno en exceso en la primera reacción y se conserva durante la primera etapa (ii) de deshidrohalogenación y eventualmente hasta la última etapa (iv) que corresponde a la segunda deshidrofluoración; esta etapa (iv) también puede implementarse en ausencia de hidrógeno. Por ejemplo, la cantidad total de hidrógeno utilizada en el procedimiento se introduce durante la etapa (i), estando la relación molar H_2 /hexafluoropropileno comprendida entre 2,3 y 30, ventajosamente entre 3 y 20. Un caso de este tipo, y basándose en el valor bajo de la relación molar de 2,3 moles de hidrógeno por un mol de HFP, queda 1,3 mol de hidrógeno durante la primera etapa de deshidrofluoración (lo que favorece la selectividad, ventajosamente de forma estable en el tiempo) y la relación H_2 /pentafluoropropileno es entonces de 1,3 (admitiendo que la conversión y la selectividad de la primera etapa de deshidrofluoración es cuantitativa). Se consume un mol de hidrógeno durante la reacción de hidrogenación hacia el 245eb y, por lo tanto, queda 0,3 mol de hidrógeno para la segunda etapa de deshidrofluoración (lo que favorece de nuevo la selectividad). También es posible que la cantidad de hidrógeno sea tal que sea según una relación molar de aproximadamente 2, de modo que todo el hidrógeno se consuma y que la última reacción (iv) se implemente en ausencia de hidrógeno. (si la etapa (ii) es cuantitativa).

Las relaciones molares de hidrógeno se expresan basándose en reacciones cuantitativas (en concreto, para las reacciones de deshidrohalogenación y, en particular, la reacción (ii); las relaciones molares de hidrógeno se recalculan en función de la conversión y de la selectividad en el producto buscado).

El hidrógeno también puede introducirse de forma escalonada, introduciéndose hidrógeno adicional antes de la segunda hidrogenación o antes de cada etapa de deshidrofluoración si se desea que estas etapas se implementen en presencia de hidrógeno. De este modo, la primera etapa de hidrogenación puede hacerse con una relación molar H_2 /hexafluoropropileno de 1,5 y el exceso de hidrógeno que queda (aproximadamente 0,5 mol de hidrógeno por un

mol de HFP) se conserva en la etapa (ii) de la primera deshidrofluoración. Antes de esta etapa o inmediatamente después de esta etapa, es posible añadir hidrógeno para que la relación $H_2:1225ye$ sea al menos igual a 1, ventajosamente superior a 1 (con el fin de que la etapa (iv) final de deshidrofluoración se implemente en presencia de hidrógeno para mejorar la selectividad). También se puede añadir en el medio de reacción hidrógeno antes de cada etapa, si se desea esto. Es posible que la última etapa (iv) no se implemente en presencia de hidrógeno.

El hidrógeno que no se ha consumido en una o varias etapas ventajosamente se separa y se recicla en el procedimiento, ventajosamente en cabecera del procedimiento.

Las reacciones de hidrogenación son, preferentemente, cuantitativas sustancialmente. Las reacciones de deshidrofluoración no son necesariamente siempre cuantitativas, en concreto, la reacción (ii) de formación del 1225ye no es necesariamente cuantitativa y puede quedar 236ea que no ha reaccionado.

Este compuesto 236ea que no ha reaccionado puede separarse, ya sea después de la etapa (ii), ya sea después de la etapa (iii) (pero antes de la etapa (iv)). Ventajosamente la separación tiene lugar después de la etapa (iii), siendo las temperaturas de ebullición del 236ea y del 245eb de 6 °C y 22,7 °C respectivamente, por lo tanto, con un desvío de más de 15 °C. La separación puede intervenir en estos dos momentos, ya que la reacción de hidrogenación (iii) no afecta sustancialmente al 236ea. Este 236ea separado puede reciclarse en el procedimiento. Puede reciclarse en la etapa (ii) en el transcurso de la cual reacciona. También puede reciclarse en cabecera del procedimiento, en la etapa (i) y servir como diluyente en el transcurso de esta etapa. La acción diluyente del 236ea permite regular la exotermia de la primera reacción de hidrogenación.

Este compuesto 236ea que no ha reaccionado también puede no separarse y quedar en el procedimiento, en concreto, hasta la etapa (iv). En el transcurso de esta etapa (iv) de deshidrofluoración, se formará entonces 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye) suplementario a partir del 236ea que no ha reaccionado. A continuación, se pueden separar los dos compuestos 1225ye y 1234yf y reciclar el 1225ye. Las temperaturas de ebullición de las dos fluorolefinas están, ciertamente, cercanas, pero es posible proceder a una separación de estos dos compuestos. El reciclaje puede efectuarse en la etapa (ii) y/o en la etapa (iii). Este 1225ye se transformará de forma cuantitativa durante la reacción de hidrogenación de la etapa (iii) que es sustancialmente cuantitativa.

Por lo tanto, es posible gestionar los flujos de los productos en el procedimiento según la invención en función de las necesidades o no de separación. El HF que se forma puede separarse después de cada reacción de deshidrofluoración, ya sea entre estas dos reacciones, ya sea solamente al final de procedimiento. El HF puede separarse por lavado o por destilación. Los azeótropos eventualmente formados con HF también pueden separarse después de la etapa en el transcurso de la cual se forman o después de una etapa ulterior o al final del procedimiento. Estas etapas de separación se colocan, por lo tanto, en el procedimiento en función de las diferentes necesidades. También es posible prever unos reciclajes de ciertos compuestos separados solamente (por ej., el 236ea que no ha reaccionado, por ejemplo), mientras que los otros componentes separados se envían hacia otros procedimientos.

Ventajosamente, el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye) no se separa, lo que evita manipular este producto que es tóxico. Es posible enviar el flujo de la etapa (ii) directamente a la etapa siguiente.

Por ejemplo, se puede tener un procedimiento en el cual las etapas (i), (ii) y (iii) se implementan en el mismo reactor, sobre unos lechos de catalizadores diferentes. Ventajosamente, en este caso, al término de la etapa (iii) se procede a una separación y eventual eliminación de HF, se recupera un flujo de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que se recicla a la entrada del procedimiento y se recupera un flujo de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y eventualmente (pero preferentemente) de hidrógeno que se envían hacia la etapa (iv). El 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye) no se separa, ya que se transforma en el reactor en 245eb, lo que evita manipular este producto 1225ye que es tóxico. También se pueden prever tres reactores directamente en serie, enviándose el flujo que sale de un reactor directamente al reactor siguiente sin separación.

En el caso que se propone más arriba de un solo reactor, el reactor puede contener tres especies catalíticas distintas, con unas funciones diferentes. La hidrogenación del HFP se efectúa sobre un primer lecho catalítico (conversión total y selectividad casi de un 100 %). El 236ea y el exceso de hidrógeno pasan, entonces, sobre un segundo lecho catalítico, a una temperatura apropiada (el calentamiento puede ser eléctrico, por ejemplo). Los productos de reacción son, entonces, el 1225ye, HF, hidrógeno en exceso y eventualmente 236ea que no ha reaccionado. Estos se envían, entonces, sobre un tercer lecho catalítico en el cual se produce una hidrogenación (conversión total y selectividad casi de un 100 %).

En los casos de más arriba de un solo reactor o de tres reactores inmediatamente en serie, se obtiene, entonces, un flujo de salida que contiene 245eb, eventualmente hidrógeno en exceso, HF con eventualmente unos azeótropos y eventualmente el 236ea que no ha reaccionado presente antes de la etapa de hidrogenación. Se separa el hidrógeno que se recicla en cabecera del reactor (o en otro nivel en el procedimiento) y el 236ea del 245eb. El 236ea también puede reciclarse a la entrada del reactor. También se separan HF y eventualmente los azeótropos (eventualmente en parte por lavado).

También es posible en el procedimiento prever que las etapas de hidrogenación (i) y (iii) se implementen en el mismo reactor, preferentemente con el mismo catalizador y/o que las etapas de deshidrofluoración (ii) y (iv) se implementen en el mismo reactor, preferentemente con el mismo catalizador. El documento WO 2007/117391 describe la codeshidrofluoración de 236ea y de 245eb para producir una mezcla de 1225ze y de 1234yf. Estos dos compuestos no se separan al término de este procedimiento.

La cohidrogenación se implementa en un primer reactor, cuyo flujo de salida contiene el 236ea y el 245eb. El flujo de salida puede separarse y el 236ea se envía a un primer reactor de deshidrofluoración, mientras que el 245eb se envía a un segundo reactor de deshidrofluoración. El flujo de salida del primer reactor de deshidrofluoración contiene mayoritariamente 1225ye y eventualmente 236ea que no ha reaccionado. Se puede remitir el flujo de salida del primer reactor de deshidrofluoración hacia el reactor de hidrogenación, que produce, de este modo, el compuesto 245eb a partir de este 1225ye. El 236ea eventualmente separado puede reciclarse en cabecera de este reactor de deshidrofluoración.

También se puede proceder enviando el flujo de salida del reactor de hidrogenación (que contiene 245eb y 236ea) o la combinación de los dos flujos de los dos reactores de hidrogenación directamente hacia un reactor único de deshidrofluoración. El flujo de este reactor de deshidrofluoración contiene 1234yf, pero también 236ea que no ha reaccionado y 1225ye que resulta de la deshidrofluoración de 236ea. Este flujo se separa y se recupera el 1234yf, así como el 1225ye y el 236ea. Como se ha indicado más arriba, se pueden separar las dos fluorolefinas. Es posible que el 236ea se recicle en cabecera del reactor de deshidrofluoración, mientras que el flujo de 1225ye se recicla en cabecera del reactor de hidrogenación. También es posible reciclar estos dos compuestos en cabecera del o de los reactor(es) de hidrogenación.

Se recordará que:

- la tasa de conversión es el % del producto de partida que ha reaccionado (número mol de producto de partida que ha reaccionado/número mol de producto de partida introducido);
- la selectividad de producto buscado es la relación número de mol de producto buscado formado/número mol de producto de partida que ha reaccionado;
- el rendimiento de producto buscado es la relación número de mol de producto buscado formado/número mol de producto de partida introducido, pudiendo también el rendimiento de producto buscado definirse como el producto de la conversión y de la selectividad.
- el tiempo de contacto es la inversa de la velocidad espacial VVH (o GHSV en lengua inglesa)
- la velocidad espacial es la proporción entre el caudal volumétrico del flujo gaseoso total sobre el volumen del lecho catalítico, en las condiciones normales de temperatura y de presión.
- La productividad se expresa en masa de producto buscado obtenido por unidad de tiempo y por unidad de catalizador (masa o volumen); esta productividad está relacionada con el tiempo de contacto.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1. Hidrogenación de HFP en 236ea.

Se utiliza un reactor que contiene 10 g de catalizador en forma de un lecho fijo de 16 cm³. El catalizador es un catalizador del tipo pastilla de Pd2 %/C. La presión es de 1 bar.

Se obtienen, entonces, los siguientes resultados (RM significa relación molar).

Temp.	Tiempo contacto	RM H ₂ /HFP	Conversión	Selectividad 236ea	Impurezas organ.	Productividad 236ea h/m ³ cata
120°C	3,8 s	5	100%	99%	0,8	1050

Ejemplo 2. Deshidrofluoración de 236ea en 1225ye.

Preparación del catalizador de deshidrofluoración.

El catalizador utilizado es un catalizador Ni-Cr/AlF₃ preparado como sigue.

En un evaporador rotativo, se colocan 343 g de un soporte obtenido en una etapa anterior por fluoración de alúmina GRACE HSA en lecho fijo hacia 280 °C con la ayuda de aire y de ácido fluorhídrico (concentración volumétrica de un 5 a un 10 % de este ácido en el aire). La alúmina GRACE HSA de partida presenta las siguientes características físicoquímicas:

- Forma: bolas de 0,5-2 mm de diámetro
- superficie BET: 220 m²/g
- volumen poroso: 1,3 cm³/g

5 Por otra parte, se preparan dos soluciones acuosas separadas:
(a) solución crómica adicionada con cloruro de níquel que contiene:

- anhídrido crómico	55 g
- cloruro de níquel hexahidratado	130 g
- agua	63 g

(b) Solución metanólica que contiene:

10

- metanol	81 g
- agua	8 g

Estas dos soluciones se introducen simultáneamente a una temperatura de 40 °C a presión atmosférica y en 2 horas aproximadamente, sobre el soporte en agitación. Después de una etapa de maduración al nitrógeno, el catalizador se seca al nitrógeno, luego al vacío a 65 °C, luego hacia 90 °C durante 6 horas.

15

Se cargan 500 g de sólido impregnado en un reactor tubular de Inconel. El catalizador se seca, en primer lugar, al barrido de nitrógeno a baja temperatura, luego hasta 320 °C, a presión atmosférica. A continuación, se fluea en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico / nitrógeno (concentración volumétrica de un 5 a un 10 % de este ácido en el nitrógeno) a 320 °C, luego hasta 390 °C. Entonces, se corta la alimentación de HF. El barrido con el nitrógeno se mantiene durante 15 minutos a 390 °C, luego se enfría el catalizador hasta 60 °C al barrido de nitrógeno.

20

Las características del catalizador después de activación son las siguientes:

- 25 - superficie BET: 40 m²/g
- volumen poroso: 0,4 cm³/g
- composición química ponderal:

30

- Al: 25 %
- F: 58 %
- Cr: 5,3 %
- 35 ▪ Ni: 6,4 %

Se utiliza un reactor que contiene 20 g de catalizador en forma de un lecho fijo de 23 cm³. La presión es de 1 bar.

Se obtienen, entonces, los siguientes resultados (RM significa relación molar).

40

Temp.	Tiempo contacto	RM H ₂ /236ea	Conversión	Selectividad 1225ye	Relación Z/E	Productividad 1225ye h/m ³ cata
375 °C	6,6 s	4,05	49,5%	98%	7,3	310

Ejemplo 3. Hidrogenación de 1225ye en 245eb.

Se utiliza un reactor que contiene 10 g de catalizador (idéntico al utilizado en el ejemplo 1) en forma de un lecho fijo de 16 cm³. La presión es de 1 bar.

45

Se obtienen, entonces, los siguientes resultados (RM significa relación molar).

Temp.	Tiempo contacto	RM H ₂ /1225	Conversión	Selectividad 236ea	Impurezas organ.	Productividad 245eb h/m ³ cata
20/60 °C	4,6 s	8,5	100%	99,5%	0,5	450

50

ES 2 687 444 T3

Ejemplo 4. Deshidrofluoración de 245eb en 1234yf.

Se utiliza un reactor que contiene 10 g de catalizador (idéntico al del ejemplo 2) en forma de un lecho fijo de 12 cm³. La presión es de 1 bar.

5

Se obtienen, entonces, los siguientes resultados (RM significa relación molar).

Temp.	Tiempo contacto	RM H ₂ /245eb	Conversión	Selectividad 1234yf	Selectividad 1234ze	Productividad 1234yf h/m ³ cata
373 °C	8,9 s	3	87%	90%	9 %	436

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo en fase de gas de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las siguientes etapas:
- 5 (i) hidrogenación de hexafluoropropileno en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano;
- (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa anterior en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1, en presencia de hidrógeno;
- 10 (iii) hidrogenación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa anterior en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano;
- (iv) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa anterior en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el hidrógeno se introduce durante la etapa (i) y/o la etapa (iii) según una relación molar sobreestequiométrica.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa (ii) se implementa en presencia de hidrógeno, con una relación molar H_2 /producto que hay que reaccionar comprendida entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10 y la etapa (iv) se implementa en ausencia de hidrógeno.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa (ii) se implementa en presencia de hidrógeno, con una relación molar H_2 /producto que hay que reaccionar comprendida entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10 y la etapa (iv) se implementa en presencia de hidrógeno, preferentemente con una relación molar H_2 /producto que hay que reaccionar comprendida entre 0,3 y 30, en concreto, entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad total de hidrógeno se introduce durante la etapa (i).
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la relación molar H_2 /hexafluoropropileno está comprendida entre 2,3 y 30, ventajosamente entre 3 y 20.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la relación molar H_2 /hexafluoropropileno es de aproximadamente 2.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que no ha reaccionado en el transcurso de la etapa (ii) se separa después de la etapa (ii) o después de la etapa (iii), pero antes de la etapa (iv) y se recicla eventualmente en la etapa (ii) y/o en la etapa (i).
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que no ha reaccionado en el transcurso de la etapa (ii) no se separa antes de las etapas (iii) y (iv), se obtiene 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 suplementario en el transcurso de la etapa (iv) a partir del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano que no ha reaccionado y este 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 suplementario se separa, a continuación, y eventualmente se recicla en la etapa (iii) y/o eventualmente la etapa (ii).
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las etapas de hidrogenación (i) y (iii) se implementan en el mismo reactor, preferentemente con el mismo catalizador, estando eventualmente presente una etapa de separación.
- 55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las etapas de deshidrofluoración (ii) y (iv) se implementan en el mismo reactor, preferentemente con el mismo catalizador y en el que el procedimiento comprende, además, una etapa de separación que separa los productos procedentes de dicho reactor, en concreto, en una fracción que contiene el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.
- 60 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el flujo de la etapa (ii) que contiene el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 se envía directamente sin separación hacia la etapa (iii) en el transcurso de la que se produce hidrogenación.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las etapas (i), (ii) y (iii) se implementan en el mismo reactor, sobre unos lechos de catalizadores diferentes.
- 65 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las etapas (i), (ii) y (iii) se implementan en tres reactores inmediatamente en serie sin separación intermedia.

- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, en el que al término de esta etapa (iii) se procede a una separación, se recupera un flujo de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y eventualmente de HF que se recicla a la entrada del procedimiento y se recupera un flujo de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y eventualmente de hidrógeno que se envían hacia la etapa (iv).