

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 051**

51 Int. Cl.:

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/021482**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14159014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14773255 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2970056**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de olefinas fluoradas**

30 Prioridad:

14.03.2013 US 201313827302

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

21.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COTTRELL, STEPHEN A.;
SENETAR, JOHN J.;
TUNG, HSUEH SUNG;
MERKEL, DANIEL C.;
CHIU, YUON y
KOPKALLI, HALUK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 705 051 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 fabricación de olefinas fluoradas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimientos para producir haloalquenos, particularmente, aunque no exclusivamente, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y/o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye).

Antecedentes de la invención

10 Se han empleado compuestos que contienen cloro, tales como clorofluorocarbonos (CFCs), como refrigerantes, agentes de expansión de espumas, agentes limpiadores, disolventes, medios de transferencia térmica, esterilizantes, propelentes de aerosoles, materiales dieléctricos, agentes ignífugos y fluidos de trabajo del ciclo de potencia. Se ha probado que estos compuestos que contienen cloro son perjudiciales para la capa de ozono terrestre. Se ha encontrado que muchos de los hidrofluorocarbonos (HFCs), usados como los sustitutos de CFCs, contribuyen al calentamiento mundial. Por estas razones, existe un esfuerzo en todo el mundo para desarrollar nuevos compuestos que sean más benignos medioambientalmente mientras que al mismo tiempo sean tan eficaces, o más eficaces, desde un punto de vista del comportamiento.

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 susodichas aplicaciones. Según esto, composiciones que contienen cualquiera o ambas olefinas fluoradas están entre los materiales que se están desarrollando para ese uso.

20 Se conocen métodos para producir HFO-1234yf y HFO-1225ye. En un ejemplo, se sabe que el hexafluoropropileno (HFP) se puede hidrogenar para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea). A continuación, el HFC-236ea se usa como un reaccionante en una reacción de deshidrohalogenación para producir HFO-1225ye. Se sabe además que el HFO-1225ye se puede hidrogenar para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) y que el HFC-245eb se puede deshidrofluorar a continuación para producir HFO-1234yf.

25 La Patente de EE. UU. Nº 8.013.194 proporciona además que el HFO-1225ye y el HFO-1234yf se pueden producir en una sola instalación. Lo más notablemente, se apreció que la hidrogenación de HFP puede dar tanto HFC-236ea como HFC-245eb y que estos dos productos se pueden deshidrofluorar simultáneamente para producir HFO-1225ye y HFO-1234yf, respectivamente. Se enseña que las condiciones de procesamiento son ajustables, a fin de favorecer la conversión selectiva de una hidrofluoroolefina sobre la otra. Se enseñaba que catalizadores que se pueden usar para estas reacciones incluyen catalizadores metálicos, aún más preferiblemente uno o más catalizadores basados en metales de transición (incluyendo en ciertas realizaciones preferidas catalizadores de haluro metálico), tales como FeCl_3 , oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo malla de Ni), NiCl_2 , CrF_3 y mezclas de los mismos, soportados o en masa. Otros catalizadores incluyen catalizadores soportados en carbono, catalizadores basados en antimonio (tales como SbCl_5), catalizadores basados en aluminio (tales como AlF_3 , Al_2O_3 y Al_2O_3 fluorado), catalizadores basados en paladio, catalizadores basados en platino, catalizadores basados en rodio y catalizadores basados en rutenio, incluyendo combinaciones de los mismos.

30 Se indican otros ejemplos de métodos para la producción de HFO-1225ye y HFO-1234yf, al menos, en la Pat. EE. UU. Nº 7.560.602, que está cedida al cesionario de la presente invención. Esta patente divulga un procedimiento de deshidrohalogenación similar para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) mediante la deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-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 fluoruro de aluminio, catalizadores basados en níquel, catalizadores basados en carbono y combinaciones de los mismos.

35 También se conocen agentes alternativos para estas reacciones de deshidrohalogenación. La Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. Nº 20100029997, por ejemplo, enseña la producción de hidrofluoroolefinas (p. ej. HFO-1234yf) al deshidrohalogenar HFC-245eb al ponerlo en contacto con hidróxido potásico (KOH), hidróxido sódico (NaOH), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO y combinaciones de los mismos. Aunque, en ciertas realizaciones, los agentes de deshidrohalogenación incluyen KOH, agentes alternativos también incluyen LiOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y NaOH.

40 Los Solicitantes han llegado a apreciar que en la producción comercial o producción a gran escala de fluorocarbonos, tales como HFO-1234yf y HFO-1225ye, las reacciones que utilizan hidrógeno presentan retos significativos. Típicamente, las reacciones de hidrogenación son muy exotérmicas, lo que crea retos para el manejo térmico de un sistema reactor grande, particularmente a una escala comercial o de fabricación grande. Además, la capacidad para utilizar eficazmente hidrógeno para alcanzar una alta conversión de la materia prima es crítica para

un procedimiento económico. La seguridad al tratar con procedimientos de hidrogenación también es crítica, ya que las temperaturas de la reacción pueden alcanzar fácilmente niveles extremadamente altos, e inutilizables.

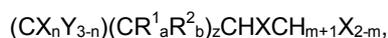
Sumario de la invención

5 La presente invención se refiere, al menos en parte, a métodos para incrementar la economía y mejorar la seguridad para la producción por halogenación de un alcano fluorado usando un reactivo de partida de olefina fluorada, y en realizaciones adicionales al uso de estos alcanos en la producción de productos olefínicos fluorados deseados.

10 En ciertas realizaciones no limitativas, la presente invención se refiere a métodos para producir al menos un alcano halogenado al proporcionar en primer lugar una corriente de materia prima que comprende al menos un alqueno halogenado según la Fórmula (I)



15 y al menos un alcano halogenado según la Fórmula (II)



20 donde: cada X es independientemente Cl, F, I o Br, con la condición de que al menos dos Xs sean F; cada Y es independientemente H, Cl, F, I o Br; cada R¹ es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo no sustituido o sustituido con halógeno; cada R₂ es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo no sustituido o sustituido con halógeno; n es 1, 2 o 3; a y b son cada uno 0, 1 o 2, con la condición de que a+b = 2; m es 0, 1 o 2; y z es 0, 1, 2 o 3. En ciertos aspectos no limitativos, la relación del alqueno halogenado al alcano halogenado de la corriente de alimentación de materia prima es de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en aspectos adicionales de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22 y en otros aspectos adicionales de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20.

30 A continuación, la materia prima se hidrogena para producir una corriente de material intermedio al poner en contacto dicha corriente de materia prima con un agente reductor (p. ej. H₂) de modo que al menos una porción del alqueno de Fórmula I se convierta en el alcano de Fórmula II. En ciertos aspectos no limitativos, la etapa de hidrogenación da como resultado un porcentaje de conversión del alqueno en la corriente de alimentación de la materia prima de entre aproximadamente 25% en peso y aproximadamente 75% en peso, en ciertas realizaciones preferidas entre aproximadamente 35% en peso y aproximadamente 65% en peso, en realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 40% en peso y aproximadamente 60% en peso, y en otras realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 45% en peso y aproximadamente 55% en peso.

35 A continuación, la corriente de producto intermedio se separa en al menos una primera corriente de producto intermedio que comprende el alqueno de fórmula I y el alcano de fórmula II y una segunda corriente de producto intermedio que comprende el alqueno de fórmula I y el alcano de fórmula II. A continuación, la primera corriente de producto intermedio se recicla al primer reactor. En ciertas realizaciones, antes de reciclarse, la primera corriente de producto intermedio se mezcla con materia prima adicional (es decir, alqueno halogenado adicional), con los que se ajusta la relación del alqueno fluorado al alcano fluorado. En ciertos aspectos no limitativos, la materia prima adicional se proporciona de modo que la relación resultante del alqueno fluorado al alcano fluorado en la primera corriente de producto intermedio es de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en ciertas realizaciones preferidas, la relación es de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22 y en realizaciones preferidas adicionales la relación es de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20.

50 A continuación, la segunda corriente de producto intermedio se hidrogena adicionalmente en un segundo reactor para producir una corriente de producto final. En ciertas realizaciones no limitativas, la corriente de producto final comprende menos de 20 ppm del alqueno fluorado de fórmula I, en ciertas realizaciones preferidas menos de 200 ppm del alqueno fluorado de fórmula I y en realizaciones preferidas adicionales menos de 2.000 ppm del alqueno fluorado de fórmula I. La corriente de producto resultante se puede almacenar o procesar de otro modo. En ciertas realizaciones preferidas, se deshidrohalogena para producir una segunda olefina fluorada de fórmula I, en donde, en ciertos aspectos, la segunda olefina fluorada de fórmula I tiene un átomo de flúor menos que la olefina fluorada de partida.

55 En ciertos aspectos no limitativos, una o ambas de las reacciones de hidrogenación anteriores, u otras de la presente, se efectúan, al menos en parte, en una fase líquida. Estas reacciones también se pueden efectuar en presencia de un catalizador, que se puede seleccionar del grupo que consiste en Pd sobre carbono, Pd/α-Al₂O₃, Ni/C y Ni/Al₂O₃.

60 En realizaciones adicionales, la presente invención se refiere a métodos para producir un alcano fluorado al proporcionar una corriente de materia prima que comprende hexafluoropropeno y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano. En ciertos aspectos no limitativos, la relación de hexafluoropropeno y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en la corriente de

materia prima es de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en ciertas realizaciones preferidas la relación es de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22 y en realizaciones preferidas adicionales la relación es de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20.

5 A continuación, la materia prima se hidrogena con un agente reductor (p. ej. H₂) de modo que al menos una porción de dicho hexafluoropropeno se convierta en 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y para producir una corriente de producto intermedio que comprenda hexafluoropropeno y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano. En ciertos aspectos no limitativos, la etapa de hidrogenación da como resultado un porcentaje de conversión del hexafluoropropeno de entre aproximadamente 25% en peso y aproximadamente 75% en peso, en ciertas realizaciones preferidas entre aproximadamente 35% en peso y aproximadamente 65% en peso, en realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 40% en peso y aproximadamente 60% en peso y en otras realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 45% en peso y aproximadamente 55% en peso.

15 A continuación, la corriente de producto intermedio se separa en una primera corriente de producto intermedio que comprende hexafluoropropeno y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y una segunda corriente de producto intermedio que comprende hexafluoropropeno y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano. Se puede añadir hexafluoropropeno adicional a la primera corriente de producto intermedio, de modo que la relación del hexafluoropropeno al hexafluoropropano sea de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en aspectos adicionales de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22, y en otros aspectos adicionales de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20. A continuación, el primer producto intermedio se recicla al reactor de hidrogenación.

25 A continuación, la segunda corriente de producto intermedio se hidrogena en un segundo reactor de hidrogenación para producir una corriente de producto final. En ciertas realizaciones no limitativas, la corriente de producto final comprende menos de 20 ppm de hexafluoropropeno, en ciertas realizaciones preferidas menos de 200 ppm de hexafluoropropeno y en realizaciones preferidas adicionales menos de 2.000 ppm de hexafluoropropeno. Esta corriente de producto se puede almacenar o, en ciertas realizaciones, deshidrohalogenar para formar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.

30 En aspectos adicionales, la presente invención se refiere a métodos para producir un alcano fluorado al proporcionar una corriente de materia prima que comprende 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. En ciertos aspectos no limitativos, la relación de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en la corriente de materia prima es de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en ciertas realizaciones preferidas la relación es de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22 y en realizaciones preferidas adicionales la relación es de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20.

35 A continuación, la materia prima se hidrogena con un agente reductor (p. ej. H₂) de modo que al menos una porción de dicho 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno se convierta en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y para producir una corriente de producto intermedio que comprenda 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. En ciertos aspectos no limitativos, la etapa de hidrogenación da como resultado un porcentaje de conversión del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno de entre aproximadamente 25% en peso y aproximadamente 75% en peso, en ciertas realizaciones preferidas entre aproximadamente 35% en peso y aproximadamente 65% en peso, en realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 40% en peso y aproximadamente 60% en peso y en otras realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 45% en peso y aproximadamente 55% en peso.

45 A continuación, la corriente de producto intermedio se separa en una primera corriente de producto intermedio que comprende 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y una segunda corriente de producto intermedio que comprende 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. Se puede añadir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno adicional a la primera corriente de producto intermedio, de modo que la relación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno al 1,1,1,2,3-pentafluoropropano sea de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en aspectos adicionales de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22 y en otros aspectos adicionales de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20. A continuación, el primer producto intermedio se recicla al reactor de hidrogenación.

55 En ciertas realizaciones no limitativas, la corriente de producto final comprende menos de 20 ppm de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, en ciertas realizaciones preferidas menos de 200 ppm de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y en realizaciones preferidas adicionales menos de 2.000 ppm de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno. Esta corriente de producto se puede almacenar o, en ciertas realizaciones, deshidrohalogenar para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

60 Realizaciones y ventajas adicionales de esta invención será evidentes para un experto en la técnica basándose en la divulgación proporcionada en la presente.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de procedimiento que muestra la conversión de una fluoroolefina en un fluoroalqueno según una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Los procedimientos tradicionales para la producción de fluorocarbonos que utilizan tecnología de hidrogenación, tales como la fabricación de HFC-134a, utilizan grandes corrientes de reciclado de vapor o un gran reactor de tipo envuelta y tubo para manejar los problemas de gestión térmica de la etapa de hidrogenación. La aplicación de estos tipos de tecnologías puede ser antieconómica debido a los grandes tamaños de los equipos y las dificultades en el control del procedimiento. El procedimiento de la presente invención, al menos en parte, utiliza reacciones que tienen lugar principalmente en fase líquida dando como resultado un equipo a gran escala menor y más económico, un control más robusto del procedimiento, una utilización casi completa del hidrógeno y un procedimiento en general más seguro que los procedimientos descritos previamente.

A este fin, y en ciertos aspectos, la presente invención se refiere, al menos en parte, a métodos para incrementar la economía y la seguridad para la hidrogenación de una olefina fluorada, preferiblemente en un entorno de fabricación comercial o a gran escala, al controlar las condiciones y los parámetros de reacción. Según se usa en la presente, el término "condiciones de reacción" o "parámetros de reacción" está destinado a incluir el singular y significa el control de uno cualquiera o más parámetros de procesamiento, incluyendo posiblemente usar o no usar un recipiente o un paso de reacción, que pueden ser modificados por el operario de la reacción para producir la conversión y/o la selectividad del material de alimentación según las enseñanzas contenidas en la presente. A modo de ejemplo, pero no a modo de limitación, la conversión del material de alimentación se puede controlar o regular al controlar o regular uno cualquiera o más de los siguientes: la temperatura de la reacción, el caudal de los 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 cualesquiera combinaciones de estos y otros parámetros del procedimiento que estén disponibles y sean conocidos para los expertos en la técnica a la vista de la divulgación contenida en la presente.

En un aspecto, la presente invención se refiere a la hidrogenación de una olefina fluorada (p. ej. un pentafluoropropeno y/o hexafluoropropeno) para formar un alcano fluorado (p. ej. pentafluoropropano y/o hexafluoropropano), en donde la cantidad de la olefina fluorada de partida se diluye antes de la hidrogenación con un alcano fluorado, en aspectos preferidos, se diluye con al menos el producto de alcano fluorado buscado de la reacción de hidrogenación. Las condiciones de reacción se pueden controlar a fin de producir una corriente de producto en la que solo se convierta una porción de la olefina de partida. A partir de esta corriente de producto, una primera porción, que contiene tanto el reaccionante de partida de olefina fluorada como el producto de alcano fluorado, se aísla y se recicla de vuelta al reactor. Se puede añadir materia prima de olefina fluorada adicional a esta primera porción antes de que se recicle al reactor de hidrogenación. La porción restante de la corriente de producto, que también está comprendida por olefina fluorada y alcano fluorado, se proporciona entonces a un segundo reactor para una hidrogenación continuada. La velocidad del flujo de hidrógeno se controla en esta segunda reacción a fin de controlar la conversión de olefina fluorada, la temperatura y la presión de la reacción. El producto final producido a partir de la segunda reacción puede usarse a continuación o procesarse adicionalmente de otro modo, según se requiera. En ciertas realizaciones preferidas, a continuación se deshidrohalogena para producir el producto de olefina fluorada deseado o un producto intermedio que se puede procesar adicionalmente.

En ciertas realizaciones, las olefinas fluoradas de la presente invención incluyen uno o más fluoroalquenos C3 a C6, preferiblemente compuestos que tienen una fórmula como sigue:

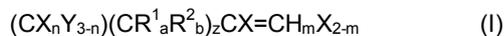


donde X^1 es un radical alquilo C2, C3, C4 o C5 insaturado, sustituido o no sustituido, cada R es independientemente Cl, F, Br, I o H y z es de 1 a 3. Muy preferidos entre estos compuestos son los propenos y butenos que tienen de 3 a 5 sustituyentes flúor y entre estos se prefieren especialmente los tetrafluoropropenos (HFO-1234) y pentafluoropropenos (HFO-1225).

En una realización, el procedimiento para producir las olefinas fluoradas de la presente invención incluye hacer reaccionar una materia prima de olefina fluorada con un grado de sustitución de halógeno de N+1 que tiene sustancialmente el mismo número de átomos de carbono que la olefina u olefinas fluoradas que se van a sintetizar con un grado de sustitución de halógeno de N. La materia prima de olefina fluorada tiene preferiblemente, aunque no exclusivamente, un grado de sustitución de flúor de N+1 y se expone a condiciones de reacción eficaces para producir un producto de reacción que contiene uno o más alcanos fluorados que tienen el mismo número de átomos de carbono que la olefina final. Esta etapa de conversión de olefina incluye una reacción que se denomina a veces en la presente por comodidad, pero no necesariamente a modo de limitación, una etapa de reducción o hidrogenación. A continuación, el alcano fluorado resultante se convierte en una olefina fluorada que tiene un grado de sustitución de flúor de N. Esta etapa de conversión de alcano comprende una reacción que a veces se denomina en la presente por comodidad, pero no necesariamente a modo de limitación, una reacción de deshidrohalogenación o más particularmente en ciertas realizaciones una reacción de deshidrofluoración o deshidrocloración.

Basándose en lo precedente, en un aspecto de la presente invención, el procedimiento para producir una fluoroolefina incluye las siguientes etapas:

(a) hidrogenar un compuesto de fórmula (I):



5 bajo condiciones eficaces para formar al menos un alcano fluorado de fórmula (II)



donde:

cada X es independientemente Cl, F, I o Br, con la condición de que al menos dos Xs sean F;

10 cada Y es independientemente H, Cl, F, I o Br;

cada R¹ es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo no sustituido o sustituido con halógeno;

15 cada R² es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo no sustituido o sustituido con halógeno;

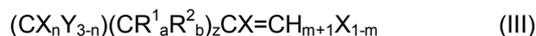
n es 1, 2 o 3;

a y b son cada uno 0, 1 o 2, con la condición de que a+b = 2;

20 m es 0, 1 o 2; y

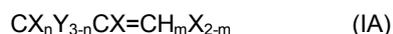
z es 0, 1, 2 o 3; y

25 (b) deshidrohalogenar el compuesto de fórmula (II) bajo condiciones eficaces para producir una fluoroolefina con un grado inferior de sustitución de flúor que el compuesto de fórmula (I), preferiblemente para producir un compuesto de fórmula (III):

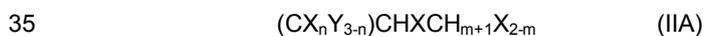


donde cada n es el mismo valor que en la fórmula (I) y m es 0 o 1.

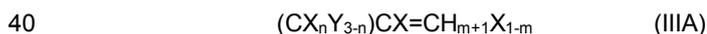
30 En realizaciones no limitativas adicionales, el reaccionante de fórmula (I) puede incluir una olefina de tres carbonos de fórmula (IA) en la que z sea 0, a saber



para producir un alcano de tres carbonos de fórmula (IIA) como sigue:



donde X, Y, n y m son todos como se indica anteriormente, compuesto que se deshidrohalogena a continuación para formar un compuesto de fórmula (IIIA)



donde n es el mismo valor que en la fórmula (IA) y m es 0 o 1.

45 En otras realizaciones adicionales, esta invención proporciona un carbono terminal saturado de los compuestos de fórmulas (I) o (IA) que está totalmente sustituido con flúor (por ejemplo, n en el carbono terminal saturado es 3 y cada X en ese carbono es F). En estas realizaciones, el compuesto de Fórmula (I) o (IA) es preferiblemente un fluoropropeno que tiene de tres a seis sustituyentes flúor, y potencialmente otros sustituyentes halógeno, incluyendo, por ejemplo, hexafluoropropeno (esto es, z es 0, n es 3, m es 0 y todos los X son F) o pentafluoropropeno (esto es, z es 0, n es 3, m es 1 y todos los X son F). El compuesto de fórmula (II) o (IIA) resultante se selecciona del grupo que
50 consiste en uno o más de los siguientes alcanos fluorados: pentafluoropropano (HFC-245) y hexafluoropropano (HFC-236), incluyendo todos los isómeros de cada uno de estos, pero preferiblemente 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y combinaciones de estos. En ciertas realizaciones

preferidas, el alcano fluorado producido mediante la etapa de conversión tiene un grado de sustitución de flúor de N+1.

5 En cualquiera de las reacciones precedentes, la etapa en la que la olefina se convierte en un alcano se lleva a cabo bajo condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la fórmula (I) de al menos aproximadamente 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente 55% y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 70%. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente aproximadamente 99%. Además, en ciertas realizaciones preferidas, la conversión del compuesto de fórmula (I) o
10 (IA) para producir un compuesto de fórmula (II) se efectúa bajo condiciones eficaces para proporcionar una selectividad para la fórmula (II) o (IIA) de al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 80% y más preferiblemente al menos aproximadamente 90% y aún más preferiblemente aproximadamente 100%.

15 En cualquiera de las reacciones precedentes, la etapa en la que el alcano se convierte en una olefina fluorada que tiene un grado de fluoración de N se lleva a cabo bajo condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la fórmula (II) de al menos aproximadamente 40%, más preferiblemente al menos aproximadamente 55% y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 70%. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 90% y más preferiblemente aproximadamente 95%. Además, en ciertas realizaciones preferidas,
20 la conversión del compuesto de fórmula (II) para producir un compuesto de fórmula (III) se efectúa bajo condiciones eficaces para proporcionar una selectividad para la fórmula (III) de al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 80% y más preferiblemente al menos aproximadamente 90% y aún más preferiblemente aproximadamente 98%.

La etapa de hidrogenación

25 Aunque se contempla que la etapa de hidrogenación o reducción se puede efectuar en una operación discontinua, se prefiere que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo como una operación sustancialmente continua. Aunque se contempla además que la reacción de hidrogenación se pueda efectuar en un solo recipiente de reacción, en ciertas realizaciones preferidas esta etapa de reacción puede comprender dos o más reactores o pasos de reacción en paralelo, en serie, o ambos, o cualquier combinación de diseños del reactor. Además, se contempla que la etapa de reacción pueda incluir una o más etapas o pasos de precalentamiento o preenfriamiento de la alimentación,
30 dependiendo de las particularidades de cada aplicación.

Aunque es posible que la reacción pueda implicar en ciertas realizaciones una reacción en fase líquida, una reacción en fase de vapor o combinaciones de ambas, se contempla que en ciertas realizaciones la reacción de hidrogenación comprenda al menos un paso de reacción en fase líquida y en ciertas realizaciones preferidas al
35 menos dos pasos de reacciones en fase líquida.

En ciertas realizaciones no limitativas, y en referencia a la Figura 1, la reacción de hidrogenación se proporciona dentro de un sistema 1 que incluye al menos un primer reactor 10 de hidrogenación y un segundo reactor 20 de hidrogenación para la hidrogenación de la olefina fluorada para formar el alcano fluorado. La corriente 5 de
40 alimentación de partida se proporciona al primer reactor 10 a partir de una fuente de partida, tal como un tambor 15 de alimentación. Antes de entrar en el primer reactor 10, la corriente de alimentación de partida de olefina fluorada se diluye con un producto de alcano fluorado. En ciertas realizaciones preferidas, tal alcano comprende, consiste esencialmente en o consiste en el alcano fluorado buscado producido por la hidrogenación de la olefina fluorada de
45 partida.

En ciertos aspectos, tales como en el inicio de la reacción, la corriente de alimentación de partida se puede proveer de olefina fluorada que ya se ha diluido con el alcano fluorado. Sin embargo, en aspectos adicionales, la olefina fluorada se proporciona a partir de la fuente (p. ej. tambor de alimentación) en una forma sustancialmente pura y se diluye con corriente de producto reciclada desde el primer reactor 10, tal como lo representado en el número de
50 referencia 25 de la Figura 1 y se analiza con más detalle posteriormente. A modo de ejemplo no limitativo, en una realización en la que la corriente de alimentación de partida incluye hexafluoropropeno, la corriente de alimentación se diluye con al menos 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea). En realizaciones en las que la corriente de alimentación es 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), se diluye con al menos 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).
55

La relación de olefina fluorada a alcano fluorado en la corriente de alimentación diluida puede ser cualquier cantidad que sea eficaz para controlar uno o más parámetros de la reacción, tales como, pero no limitados a, la temperatura dentro del reactor, la selectividad del producto producido, el porcentaje de conversión o el grado de conversión del producto, o similares. Preferiblemente, las condiciones de la reacción de hidrogenación se controlan en la reacción a
60 fin de alcanzar el porcentaje de conversión deseado de la olefina fluorada y/o la selectividad del alcano fluorado buscado según la presente invención. En ciertas realizaciones no limitativas, la relación de olefina fluorada a alcano fluorado en la corriente de alimentación proporcionada al primer reactor varía de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en ciertas realizaciones preferidas de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22; en

realizaciones preferidas adicionales de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20. Sin embargo, se ha de entender que esta relación no es necesariamente limitativa y se puede ajustar, basándose en la reacción realizada y el resultado deseado (p. ej. porcentaje de conversión, porcentajes de selectividad, maximizar la disolución de hidrógeno en la masa de reacción [es decir si H₂ no es demasiado soluble, el alcano fluorado se incrementa de modo que se incrementa la cantidad en la que se disolverá el H₂] y similares).

Antes de entrar en el primer reactor, la corriente de alimentación de olefina fluorada diluida se mezcla con una corriente 35 de alimentación de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno proporcionada puede ser cualquier cantidad que sea eficaz para controlar una o más de la temperatura de la reacción, la temperatura dentro del reactor, la selectividad del producto producido, el porcentaje de conversión o el grado de conversión del producto, o similares. En ciertas realizaciones no limitativas, la alimentación de hidrógeno se proporciona en exceso de la cantidad de olefina fluorada de partida. Esto es, en ciertos aspectos, la relación de hidrógeno a olefina fluorada es mayor de 1:1. La alimentación de olefina fluorada y el hidrógeno se pueden mezclar antes de la reacción usando medios estándar, tales como, pero no limitados a, un mezclador 36 estático. En otras realizaciones, la relación de hidrógeno a olefina fluorada es menor de 1:1. Sin embargo, se ha de entender que esta relación no es necesariamente limitativa y se puede ajustar, basándose en la reacción realizada y el resultado deseado (p. ej. control de la temperatura, porcentaje de conversión, porcentajes de selectividad, condición de la alimentación al segundo reactor y similares).

Además, antes de entrar en el primer reactor, la temperatura de la corriente de alimentación de olefina diluida/hidrógeno se puede controlar opcionalmente al hacerla pasar a través de un elemento 30 de enfriamiento. Este elemento de enfriamiento se usa para enfriar la temperatura de los reaccionantes al primer reactor ya que la temperatura de la corriente 50 de reciclado es más caliente que la temperatura de entrada al primer reactor deseada debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación. Puesto que la reacción de reducción o hidrogenación de la presente invención es generalmente exotérmica, y habitualmente sustancialmente exotérmica, el uso de ese material enfriado tiene el efecto en realizaciones preferidas de mantener la temperatura del reactor por debajo de la que existiría si no se usara el reciclado, suponiendo que todas las demás condiciones del procedimiento se mantuvieran iguales.

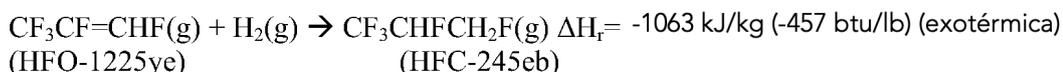
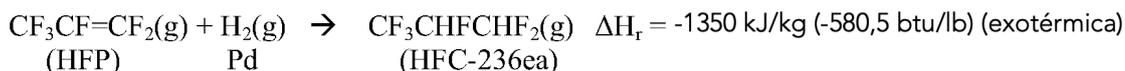
Sin embargo, según se ilustra en la Figura 1, la presente invención no se limita a la inclusión de una etapa de preenfriamiento y también puede incluir una derivación 40 del elemento de enfriamiento directamente al reactor 10, particularmente si la corriente de alimentación está a una temperatura deseada o dentro de un intervalo de temperatura deseado.

La reacción de hidrogenación se puede catalizar usando cualquier catalizador de hidrogenación y en ciertas realizaciones un catalizador de hidrogenación en fase líquida. Según ciertas realizaciones preferidas de la invención, se emplean catalizadores metálicos soportados en carbono o alúmina alfa en la hidrogenación de fluoroolefinas hasta hidrofluorocarbonos. Ejemplos no limitativos de componentes metálicos incluyen Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au y cualesquiera combinaciones de los mismos. La carga de metal puede variar dentro de un amplio intervalo, p. ej., de 0,1-10% en peso. Sin embargo, para metales nobles tales como Ru, Ph, Pd, Pt, Ir, etc., la carga de metal es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en peso. Se ha descubierto que los catalizadores soportados que tienen concentraciones de metal por debajo de aproximadamente 0,1% en peso no son muy eficaces al hidrogenar fluoroolefinas o hidrofluoroolefinas. Preferiblemente, aunque no exclusivamente, el catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste en Pd sobre carbono, Pd/ α -Al₂O₃, Ni/C y Ni/Al₂O₃.

Aunque se contempla que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de la reacción de hidrogenación, dependiendo de factores pertinentes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que estas condiciones se controlen de modo que se proporcione la reacción en fase líquida. A este fin, y en ciertos aspectos no limitativos, la temperatura de reacción para la etapa de hidrogenación es de aproximadamente 10°C a aproximadamente 500°C, preferiblemente aproximadamente de 25°C a aproximadamente 400°C y aún más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 300°C.

Se contempla además que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción. Sin embargo, en los aspectos de la invención, la presión dentro del primer reactor puede ser tal que la reacción de hidrogenación se efectúe sustancialmente en fase líquida. Estas presiones pueden incluir, por ejemplo, de aproximadamente 0,69 MPa manométricos (100 psig) a aproximadamente 10,34 MPa manométricos (1.500 psig) y en ciertas realizaciones preferidas de aproximadamente 1,38 MPa manométricos (200 psig) a aproximadamente 6,90 MPa manométricos (1.000 psig).

De nuevo, en ciertos aspectos preferidos, la hidrogenación de la olefina fluorada en el primer reactor se limita de modo que se controle la naturaleza exotérmica de la reacción y de ese modo la temperatura dentro del reactor. Las reacciones de hidrogenación, por naturaleza, son muy exotérmicas. Esto es particularmente cierto con la conversión de HFP en HFC-236ea y HFO-1225ye en HFC-245eb, según se ilustra mediante los valores de entalpía negativos posteriores.



Según esto, y además de uno o más de los parámetros anteriores, la temperatura dentro del reactor también se controla al limitar el tiempo de contacto de la olefina fluorada, H₂ y el catalizador. Estos tiempos de contacto pueden incluir, pero no se limitan a, de aproximadamente 1 a aproximadamente 180 segundos, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 segundos. La presente invención no se limita a lo precedente y estos tiempos también pueden incluir cualquier cantidad para mantener el reactor dentro de niveles de temperatura comercialmente tolerables.

Sin embargo, en ciertas realizaciones no limitativas, los tiempos de contacto, la temperatura, la presión, el flujo/la concentración de reaccionantes, etc. se controlan para dar como resultado un porcentaje de conversión que esté entre aproximadamente 25% en peso y aproximadamente 75% en peso; en ciertas realizaciones preferidas entre aproximadamente 35% en peso y aproximadamente 65% en peso; en realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 40% en peso y 60% en peso; en otras realizaciones preferidas adicionales entre aproximadamente 45% en peso y aproximadamente 55% en peso y en otras realizaciones preferidas adicionales aproximadamente 50% en peso.

A continuación, la corriente de producto que emerge del reactor 10 se divide, donde una primera porción 45 de ella se proporciona a un segundo reactor para un procesamiento adicional y la porción restante (o segunda) se recicla 50. El flujo de la última porción reciclada se controla para contener una cantidad eficaz de producto de olefina fluorada y alcano fluorado, de modo que cuando se combine con la corriente de alimentación de olefina fluorada pura en el punto 25, el nivel resultante de la olefina fluorada diluida esté de acuerdo con el anterior. A este fin, y en ciertas realizaciones preferidas, el nivel de olefina fluorada en la porción reciclada es tal que, cuando se combine con olefina fluorada adicional, la relación resultante de olefina fluorada a alcano fluorado en la corriente de alimentación proporcionada al primer reactor pueda variar de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en ciertas realizaciones preferidas de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22; en realizaciones preferidas adicionales de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20.

Aunque también se puede usar un gran número de otros factores para determinar qué cantidad de la corriente de producto se recicla 45 y qué cantidad se alimenta al segundo reactor para la hidrogenación adicional, en ciertos aspectos, la cantidad de reciclado está determinada por el grado de exoterma (es decir, la temperatura de la corriente de producto) que pueda ser tolerado por el sistema. En ciertos aspectos no limitativos, es deseable mantener la temperatura de la corriente de producto hasta menos de aproximadamente 200°C, en ciertos aspectos preferidos hasta menos de aproximadamente 100°C, en aspectos adicionales hasta menos de aproximadamente 50°C y en otros aspectos adicionales hasta menos de aproximadamente 35°C. A este fin, la cantidad de corriente de producto que se recicla es tal que el producto resultante del reciclado se pueda mantener dentro de estas temperaturas.

La porción de la corriente de alimentación que no se recicla 45, se alimenta a continuación al segundo reactor 20 para la hidrogenación adicional y para hacer reaccionar la fluorolefina restante hasta niveles de concentración muy bajos. En ciertas realizaciones no limitativas, la relación de olefina fluorada a alcano fluorado en la corriente de alimentación proporcionada al segundo reactor varía de aproximadamente 1:3 a aproximadamente 1:25, en ciertas realizaciones preferidas de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:22; en realizaciones preferidas adicionales de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20. Sin embargo, se ha de entender que estas relaciones no son necesariamente limitativas y se pueden ajustar, basándose en la reacción realizada y el resultado deseado (p. ej. porcentaje de conversión, porcentajes de selectividad y similares).

Antes de entrar en el segundo reactor 20, la corriente 45 de alimentación de fluorolefina diluida se provee de una corriente 55 de alimentación de hidrógeno, y se pueden mezclar usando medios estándar, tales como, pero no limitados a, un mezclador 66 estático. La cantidad de hidrógeno puede ser cualquier cantidad para controlar la temperatura de la reacción, el grado de conversión deseado o similares. A este fin, y en ciertas realizaciones preferidas, la velocidad de alimentación de hidrógeno, la cantidad/la dilución de la olefina fluorada, los parámetros de reacción y similares se controlan para dar como resultado un grado de conversión que es mayor que, y preferiblemente sustancialmente mayor que, el grado de conversión en el primer paso de reacción. En ciertas realizaciones preferidas, por ejemplo, el porcentaje de conversión en el segundo paso de reacción es de aproximadamente 20% a aproximadamente 99%. En realizaciones preferidas adicionales, la conversión en el segundo paso de reacción es preferiblemente mayor de 95% y aún más preferiblemente aproximadamente 100%. A este fin, y en ciertas realizaciones preferidas, la corriente de producto que sale del segundo reactor puede tener un nivel de olefina fluorada sin reaccionar de menos de 20 ppm, preferiblemente menos de 200 ppm y lo más preferiblemente hasta menos de 2.000 ppm.

También antes de entrar en el segundo reactor, la temperatura de la corriente de alimentación de olefina diluida/hidrógeno se puede controlar opcionalmente al hacerla pasar a través de un elemento 65 de enfriamiento. Este elemento de enfriamiento se usa para controlar la temperatura de los reaccionantes al segundo reactor ya que la corriente 45 de alimentación, que viene directamente de 1º reactor, es más caliente que la temperatura de entrada al segundo reactor deseada debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de hidrogenación. Puesto que la reacción de reducción o hidrogenación de la presente invención es generalmente exotérmica, y habitualmente sustancialmente exotérmica, el uso de este material enfriado tiene el efecto en realizaciones preferidas de mantener la temperatura del reactor por debajo de la que existiría si no se usara el elemento de enfriamiento, suponiendo que todas las demás condiciones se mantuvieran iguales.

Según se ilustra en la Figura 1, la presente invención no se limita a este aspecto y también puede incluir una derivación 70 al elemento de enfriamiento directamente al reactor 20, particularmente si la corriente de alimentación está a una temperatura deseada o dentro de un intervalo de temperatura deseado.

La reacción de hidrogenación en el segundo reactor se puede catalizar usando cualquier catalizador de hidrogenación. Según una realización preferida de la invención, se emplean catalizadores metálicos soportados en carbono o alúmina alfa en la hidrogenación de fluoroolefinas hasta hidrofluorocarbonos. Ejemplos no limitativos de componentes metálicos incluyen Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Re, Os, Au y cualesquiera combinaciones de los mismos. La carga de metal puede variar dentro de un amplio intervalo, p. ej., de 0,1-10% en peso. Sin embargo, para metales nobles tales como Ru, Ph, Pd, Pt, Ir, etc., la carga de metal es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en peso. Se ha descubierto que los catalizadores soportados que tienen concentraciones de metal por debajo de aproximadamente 0,1% en peso no son muy eficaces al hidrogenar fluoroolefinas o hidrofluoroolefinas. Preferiblemente, aunque no exclusivamente, el catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste en Pd sobre carbono, Pd/ α -Al₂O₃, Ni/C y Ni/Al₂O₃.

Aunque se contempla que se puede usar una amplia variedad de temperaturas de la reacción de hidrogenación, dependiendo de factores pertinentes tales como la fluoroolefina reaccionante, el calor de reacción, el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que estas condiciones se controlen de modo que se proporcione la reacción en fase líquida. A este fin, y en ciertos aspectos no limitativos, la temperatura de reacción para la etapa de hidrogenación es de aproximadamente 10°C a aproximadamente 500°C, preferiblemente aproximadamente de 25°C a aproximadamente 400°C y aún más preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 300°C.

De nuevo, se contempla además que se puede usar una amplia variedad de presiones de reacción, en los aspectos de la invención, la presión dentro del primer reactor puede ser tal que la reacción de hidrogenación se efectúe en fase líquida. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,69 MPa manométricos (100 psig) a aproximadamente 10,34 MPa manométricos (1.500 psig) y en ciertas realizaciones preferidas de aproximadamente 1,38 MPa manométricos (200 psig) a aproximadamente 6,90 MPa manométricos (1.000 psig).

La corriente de producto que sale del segundo reactor 20 puede ser enfriada opcionalmente a continuación por un elemento 80 de enfriamiento. En ciertos aspectos, opcionalmente se puede enfriar hasta cualquier temperatura final que sea deseable para el procesamiento adicional, el procesamiento final, el almacenamiento o cualquier otro uso para los productos producidos durante la reacción. En ciertos aspectos preferidos, la corriente de producto se enfría hasta una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 90°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C, que es óptima para la deshidrohalogenación (analizada posteriormente).

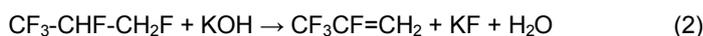
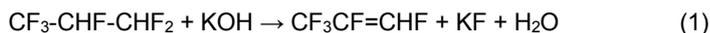
El tamaño y la forma, y otras características de los recipientes de reacción (p. ej. primer y segundo reactores) pueden variar ampliamente con el alcance de la presente invención, y se contempla que el recipiente asociado con cada paso pueda ser diferente o igual que el recipiente asociado con los pasos de reacción aguas arriba y aguas abajo. Por otra parte, se contempla que todos los pasos de reacción se puedan producir dentro de un solo recipiente, con la condición de que se proporcionen medios y mecanismos necesarios para controlar la conversión según lo anterior. Por ejemplo, puede ser deseable en ciertas realizaciones utilizar un solo reactor tubular para cada paso de reacción, proporcionando el control de la conversión mediante la selección razonable de la cantidad y/o la distribución de catalizador a través del reactor tubular. En este caso, es posible controlar adicionalmente la conversión en diferentes secciones del mismo reactor tubular al controlar la cantidad de calor retirada de o añadida a diferentes secciones del reactor tubular. Medios para retirar calor se conocen en la técnica e incluyen el enfriamiento entre pasos de una porción del flujo y retorno al flujo principal; líquido descargado en frío en el que una cantidad de producto de reacción se inyecta en la corriente intermedia.

Deshidrohalogenación

En ciertos aspectos no limitativos de la invención, la corriente de producto de alcano fluorado final que sale del segundo reactor se deshidrohalogena para producir una olefina fluorada que tiene un átomo de flúor menos que la

olefina de partida. Esta etapa de deshidrofluoración se puede llevar a cabo en fase líquida en presencia de un agente de deshidrohalogenación (p. ej. solución cáustica) o fase gaseosa en presencia de un catalizador de deshidrofluoración. Se contempla que la reacción se pueda llevar a cabo discontinuamente, continuamente o una combinación de las mismas.

5 En una realización, la etapa de conversión implica una reacción en la que el alcano fluorado (p. ej. HFC-245eb y/o HFC-236ea) se pone en contacto con un agente deshidrohalogenante tal como KOH, NaOH, Ca(OH)₂, LiOH, Mg(OH)₂, CaO y combinaciones de los mismos para formar la olefina fluorada. A modo de ejemplo, si se usa KOH, esta reacción se puede describir a modo de ilustración, pero no necesariamente a modo de limitación, mediante las
10 siguientes ecuaciones (1) y (2):



15 El agente deshidrohalogenante se puede proporcionar como una solución acuosa cáustica que comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 100%, más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% y aún más preferiblemente de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso de agente deshidrohalogenante. En realizaciones adicionales, la solución cáustica, y preferiblemente la solución de agente deshidrohalogenante, se lleva hasta una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 90°C y lo más preferiblemente de
20 aproximadamente 20°C a aproximadamente 70°C. La presión de reacción en estas realizaciones puede variar, dependiendo de los parámetros de procesamiento particulares de cada aplicación. En ciertas realizaciones, la presión de reacción varía de presión atmosférica, presión superatmosférica o bajo vacío. La presión de vacío, cuando se usa, en ciertas realizaciones varía de aproximadamente 0,67 kPa (5 torr) a aproximadamente 101,3 kPa (760 torr).

25 Se contempla que la cantidad de agente (o reactivo) de deshidrohalogenación usada, o relación molar de reactivo a sustancia orgánica, varíe dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización. En ciertas realizaciones, la relación molar de agente deshidrohalogenante a alcano fluorado es de menos de 1 a 3, preferiblemente 1-1,5. En realizaciones adicionales, el tiempo de contacto, que se expresa como la relación del volumen del reactivo (ml) al flujo de alimentación total (ml/s) es de aproximadamente 0,1 segundos a
30 aproximadamente 1000 segundos y preferiblemente de aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 120 segundos.

35 Las reacciones de deshidrohalogenación se pueden efectuar usando cualquier recipiente o reactor adecuado. Estos recipientes o reactores deben estar contruidos de materiales que sean resistentes a la corrosión, tales como acero inoxidable, níquel y sus aleaciones, incluyendo Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel. En ciertas realizaciones, esta reacción se realiza usando uno o una serie de reactores de depósito continuamente agitado (CSTR). En este tipo de reactor, la alimentación de alcano fluorado y el agente deshidrohalogenante se deben alimentar continuamente al reactor y la corriente de producto resultante formada se alimentará a un condensador o una columna de destilación
40 para la separación del producto de olefina fluorada (p. ej. 1225ye y/o 1234yf) y alcano fluorado sin reaccionar, así como otros subproductos de la reacción.

45 En ciertas realizaciones, el agente deshidrohalogenante gastado se retira de la corriente de producto bien periódicamente o bien continuamente y se recicla de nuevo al reactor para la reutilización. Según se apunta previamente, los Solicitantes han descubierto que, durante el procesamiento continuo la reacción avanza hasta que bien los reaccionantes de alcano fluorado o bien el agente deshidrohalogenante se consumen. Esto incrementa los costes de productividad debido a que el reactor se debe desmontar al finalizar la reacción para retirar la sal y/o las soluciones salinas. Sin embargo, al reciclar el agente deshidrohalogenante y las sales obtenidas como subproducto, estos costes pueden reducirse y el sistema hacerse más eficaz.

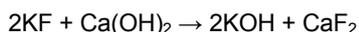
50 El agente deshidrohalogenante gastado y las sales obtenidas como subproducto (p. ej. sales de fluoruro metálico) se pueden extraer del reactor mediante una corriente de producto bien continuamente o bien intermitentemente usando una o más técnicas de separación conocidas. A este fin, la separación del agente deshidrohalogenante gastado se puede producir usando cualesquiera técnicas de separación de compuestos conocidas, tales como, pero no limitadas a, destilación, separación de fases, etc. En ciertas realizaciones, la extracción de agente deshidrohalogenante gastado es especialmente beneficiosa para la separación de componentes ya que permite la separación fácil de sustancia orgánica y agente deshidrohalogenante. Esto conduce a su vez a un menor coste asociado con el diseño y el funcionamiento de un equipo de separación complicado y muy especializado.

60 La corriente de producto que contiene agente deshidrohalogenante gastado típicamente lleva consigo algo de alcano fluorado disuelto. Al detener el agitador y a continuación retirar el agente deshidrohalogenante gastado durante el tiempo en el que la agitación está detenida, se puede facilitar la separación del agente deshidrohalogenante y este

alcano. El agente deshidrohalogenante gastado y el alcano disuelto se recogerían en un recipiente en el que se podría efectuar una separación adicional de agente deshidrohalogenante y alcano usando una o más de las técnicas de separación precedentes. En una realización no limitativa, por ejemplo, KOH ese separa mediante destilación, es decir al calentar el alcano justo por encima de su punto de ebullición, fraccionándolo así del KOH gastado.

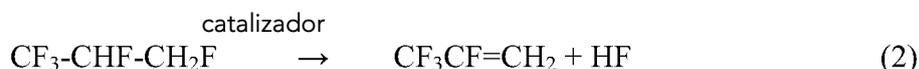
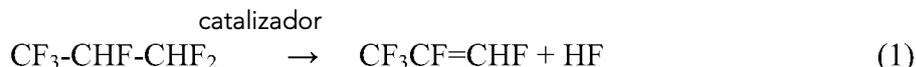
5 Alternativamente, se puede usar un separador de fases para separar entre las dos fases. El aislado de KOH libre de sustancia orgánica se puede reciclar inmediatamente al reactor o se puede concentrar y la solución concentrada se puede devolver al reactor.

La sal obtenida como subproducto también se puede aislar y convertir de nuevo en el agente deshidrohalogenante usando métodos conocidos. Cuando se usa KOH como el agente deshidrohalogenante, por ejemplo, se forma KF como una sal obtenida como subproducto. Esta sal se puede convertir de nuevo en KOH y reciclarse de nuevo al reactor de deshidrohalogenación. Por ejemplo, se puede usar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la conversión de KF según la reacción posterior.



El CaF_2 precipitará a partir de la reacción precedente mientras que el KOH se aísla y se recicla de nuevo al reactor. El reciclado de agente deshidrohalogenante gastado conduce a una mejor eficacia del uso del reactivo. Por otra parte, el uso de reciclado de la sal obtenida como subproducto reduce el uso de agente deshidrohalogenante, reduce los costes de reactivos y los costes asociados con la eliminación de la sal y/o la adquisición de nueva materia prima.

En otra realización, la etapa de deshidrohalogenación implica una reacción en la que el alcano fluorado (p. ej. HFC-245eb y/o HFC-236ea) se pone en contacto con un catalizador de deshidrohalogenación en fase de vapor. El procedimiento implica la conversión catalítica de HFC-245eb y/o HFC-236ea al deshidrofluorar HFC-245eb o HFC-236ea para formar la olefina fluorada. A modo de ejemplo, si se usa un catalizador en fase de vapor, esta reacción se puede describir a modo de ilustración, pero no necesariamente a modo de limitación, mediante las siguientes ecuaciones de reacción (1) y (2):



Las reacciones de deshidrofluoración en fase de vapor son muy conocidas en la técnica. Preferiblemente, la deshidrofluoración de HFC-245eb y HFC-236ea se realiza en fase de vapor y más preferiblemente en un reactor de lecho fijo en fase de vapor. La reacción de deshidrofluoración se puede efectuar en cualquier recipiente de reacción o reactor adecuado, pero preferiblemente debe estar construido de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno, tales como níquel y sus aleaciones, incluyendo Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel o recipientes revestidos con fluoropolímeros. Estos pueden ser tubos individuales o múltiples rellenos con un catalizador de deshidrofluoración que puede ser uno o más óxidos metálicos fluorados en masa o soportados, haluros metálicos en masa o soportados y metales de transición soportados en carbono, óxidos y haluros metálicos. Catalizadores adecuados incluyen no exclusivamente cromia fluorada (Cr_2O_3 fluorado), alúmina fluorada (Al_2O_3 fluorado), fluoruros metálicos (p. ej., CrF_3 , AlF_3) y metales de transición soportados en carbono (estado de oxidación cero) tales como Fe/C, Co/C, Ni/C, Pd/C o haluros de metales de transición. El HFC-245eb o el HFC-236ea se introduce en el reactor bien en forma pura, bien en forma impura o bien junto con un diluyente de gas inerte opcional tal como nitrógeno, argón o similares. En una realización preferida de la invención, el HFC-245eb o el HFC-236ea se prevaporiza o precalienta antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el HFC-245eb o el HFC-236ea se vaporiza dentro del reactor. Las temperaturas de reacción útiles pueden variar de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C . Las temperaturas preferidas pueden variar de aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C y las temperaturas más preferidas pueden variar de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C . La reacción se puede efectuar a presión atmosférica, presión superatmosférica o bajo vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 0,67 kPa (5 torr) a aproximadamente 101,3 kPa (760 torr). El tiempo de contacto del HFC-245eb o el HFC-236ea con el catalizador puede variar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, sin embargo, se pueden usar tiempos más prolongados o más breves.

Los productos resultantes se pueden aislar de la corriente de producto usando uno o más métodos conocidos en la técnica y purificarse según esto.

5 En ciertos aspectos no limitativos de las reacciones de hidrogenación y deshidrohalogenación precedentes, los reactivos de partida hexafluoropropeno (HFP) y/o HFO-1225ye se hidrogenan para producir los alcanos fluorados HFC-236ea y HFC-245eb, respectivamente. Esto es, HFP y/o HFO-122ye se hidrogenan según métodos de reacción en dos pasos proporcionados en la presente para producir una reacción producida que comprende HFC-236ea y/o HFC-245eb. A continuación, el HFC-236ea se deshidrohalogena para producir HFO-1225ye y HFC-245eb se deshidrohalogena para producir HFO-1234yf.

10 En otras realizaciones adicionales, las etapas de hidrogenación y deshidrohalogenación se pueden realizar en serie para convertir HFP en HFO-1234yf. Esto es, el HFP se hidrogena según los métodos de reacción en dos pasos proporcionados en la presente para producir el alcano fluorado HFC-236ea. A continuación, HFC-236ea se deshidrohalogena para producir HFO-1225ye, que a continuación se aísla y se halogena, según los métodos de reacción en dos pasos analizados en la presente, para producir HFC-245eb. A continuación, este alcano se deshidrohalogena según los métodos proporcionados en la presente para producir HFO-1234yf.

Ejemplos

15 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar la presente invención pero sin limitar el alcance de la misma.

Ejemplos 1-3 - Hexafluoropropeno - Estudios de la reacción del 1º paso

20 Se construyó un reactor de 2 longitudes paralelas de tubo de acero inoxidable de 1,27 cm (1/2"). La primera longitud era el precalentador y se calentó mediante una cinta electrocalefactora y se aisló. Se relleno con malla de níquel para facilitar la transferencia térmica y la mezcladura. La segunda longitud tenía una sonda perfiladora de 0,32 cm (1/8") insertada dentro de ella de arriba a abajo para comprobar la temperatura del lecho de catalizador. El reactor se aisló con aproximadamente 21 gramos (50 cc) de catalizador de Pd al 1%/C de Aldrich y tenía cinta electrocalefactora y aislamiento alrededor de él para el calentamiento. El catalizador se trató antes de la puesta en marcha inicial al hacer fluir 200 ml/min de H₂ sobre el catalizador partiendo de temperatura ambiente y calentando hasta un punto caliente de 225°C. La temperatura se mantuvo a 225°C durante 8 horas.

25 Se realizaron tres experimentos usando una alimentación de hexafluoropropeno (HFP) diluido en el producto pretendido hexafluoropropano con el objetivo de conseguir aproximadamente 50% de conversión de HFP mientras se manejaba el calor de reacción. Los experimentos se realizaron a aproximadamente 2,00 MPa manométricos (290 psig) y 200°C. El experimento 1 usaba una alimentación que tenía aproximadamente 7,5% de área de GC de HFP. La conversión media para el experimento de 12 horas era 50,5% cuando se usaba una relación molar 0,55:1 de H₂ a HFP. La selectividad para los productos deseados era 98,0%. El experimento 2 usaba una alimentación que tenía aproximadamente 12,7% de área de GC de HFP.

30 La conversión media para el experimento de 10 horas era 50,2% cuando se usaba una relación molar 0,55:1 de H₂ a HFP. La selectividad para los productos deseados era 98,6%. El experimento 3 usaba una alimentación que tenía aproximadamente 20,5% de área de GC de HFP. La conversión media para el experimento de 12 horas era 57,2% cuando se usaba una relación molar 0,6:1 de H₂ a HFP. La selectividad para los productos deseados era 98,4%. El control de la temperatura dentro del reactor no era un problema cuando se alcanzaba el objetivo de aproximadamente 50% de conversión de HFP.

Los datos experimentales se pueden encontrar en las Tablas 1 y 2 posteriores.

45 Tabla 1 % de área de GC de los diversos materiales de alimentación de HFP diluido para los experimentos 1 - 3

Exp nº	HFP	1234yf	1225yez	236ea	254iso	245fa	245eb	1234ze cis	254fb	otros
1	7,545	0,027	0,138	90,001	0,269	0,183	0,237	0,087	1,342	0,171
2	12,742	0,037	0,227	84,956	0,264	0,17	0,262	0,005	1,144	0,193
3	20,497	0,033	0,309	76,949	0,236	0,175	0,45	0	1,079	0,272

Tabla 2 - Sumario de los experimentos de hidrogenación de HFP 1 - 3

Exp n°	Presión (MPa manométricos)	Velocidad de alimentación de sustancia orgánica (kg/h)	Relación molar H ₂ :HFP	Temperatura (°C)	Conversión de HFP media	Selectividad media de productos útiles (1234yf, 1225ye, 236ea, 245eb)
1	2,00	0,492	0,55	200	50,5	98,0
2	2,00	0,492	0,55	200	50,2	98,6
3	2,00	0,492	0,6	200	57,2	98,4

2.00 MPa manométricos = 290 psig; 0,492 kg/h = 1,085 lb/h

5 Ejemplo 4 - Hexafluoropropeno - Estudios de la reacción del 1° paso

La corriente efluente del reactor procedente del Ejemplo 1 se alimenta a un segundo reactor de hidrogenación junto con una pequeña cantidad en exceso estequiométrico de H₂ en comparación con la cantidad total de olefinas de la alimentación. El diseño del reactor es el mismo que el usado para los Ejemplos 1 - 3. El reactor se carga con aproximadamente 23 gramos (50 cc) de catalizador de Pd al 1%/C de Aldrich y tiene cinta electrocalefactora y aislamiento alrededor de él para el calentamiento. El catalizador se pretrata del mismo modo que en los Ejemplos 1 - 3. La alimentación de sustancia orgánica contiene aproximadamente 3,25% de área de GC de HFP y se alimenta a una velocidad de 0,34 kg/h (0,75 lb/h). El reactor se pone en marcha a una temperatura de 200°C y a una presión de aproximadamente 2,07 MPa manométricos (300 psig). El efluente del reactor se analiza mediante GC y se encuentra que contiene solamente 0,05% de HFP. La selectividad del producto de hexafluoropropano deseado es > 98,5%.

15 Ejemplos 5 - 7 - 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno - Estudios de la reacción del 1° paso

Se construyó un reactor de 2 longitudes paralelas de tubo de acero inoxidable de 1,27 cm (1/2"). La primera longitud era el precalentador y se calentó mediante una cinta electrocalefactora y se aisló. Se llenó con malla de níquel para facilitar la transferencia térmica y la mezclado. La 2ª longitud tenía una sonda perfiladora de 0,32 cm (1/8") insertada dentro de ella de arriba a abajo para comprobar la temperatura del lecho de catalizador.

Se cargaron al tubo reactor de 1,27 cm (1/2") de diámetro externo x 76,2 cm (30") de longitud 50 cc (20,8 gramos) de Pd al 1%/C de Aldrich reciente. El catalizador se trató antes de la puesta en marcha inicial al hacer fluir 200 ml/min de H₂ sobre el catalizador partiendo de temperatura ambiente y calentando hasta un punto caliente de 225°C. La temperatura se mantuvo a 225°C durante 8 horas.

Se realizaron tres experimentos usando una alimentación de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye) diluido en el producto pretendido 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb) con el objetivo de conseguir aproximadamente 50% de conversión de 1225ye mientras se maneja el calor de reacción. La alimentación para los tres experimentos contenía aproximadamente 11,4% de isómeros Z y E de 1225ye combinados, pero también contenía aproximadamente 2,5% de área de GC de la olefina fluorada insaturada HFP. El experimento 1 se realizó a una temperatura de 80°C y a una presión de 2,72 MPa manométricos (395 psig). Las conversiones medias para el experimento de 8 horas eran 39,9% para 1225ye (isómero Z y E combinados) y 99,7% para HFP cuando se usaba una relación molar 0,55:1 de H₂ a 1225ye/HFP combinados. Esto era una utilización de aproximadamente 96,7% de la alimentación H₂. La selectividad para 245eb era 98,6%. El experimento 2 se realizó a una temperatura de 200°C y a una presión de 2,72 MPa manométricos (395 psig). Las conversiones medias para el experimento de 9 horas eran 36,2% para 1225ye (isómero Z y E combinados) y 96,6% para HFP cuando se usaba una relación molar 0,55:1 de H₂ a 1225ye/HFP combinados. Esto era una utilización de aproximadamente 90,6% de la alimentación de H₂. La selectividad para 245eb era 98,9%. El experimento 3 se realizó a una temperatura de 100°C y a una presión de 2,72 MPa manométricos (395 psig). Las conversiones medias para el experimento de 9 horas eran 38,5% para 1225ye (isómero Z y E) y 99,1% para HFP cuando se usaba una relación molar 0,55:1 de H₂ a 1225ye/HFP combinados. Esto era una utilización de aproximadamente 95,0% de la alimentación de H₂. La selectividad para 245eb era 99,4%. El control de temperatura dentro del reactor no era un problema cuando se alcanzaba el objetivo de aproximadamente 50% de conversión de 1225ye. Los datos experimentales se pueden encontrar en las Tablas 3 y 4 posteriores.

Tabla 3- Composiciones de las alimentaciones para los Exp n° 1225ye-1, 1225ye-2 y 1225ye-3 % de Área de GC

Exp	1234yf	1225yeZ	1225yee	254eb	236ea	245eb	254fb	otros
1225ve-1 - 3	2,49	10,95	0,43	4,40	0,00	81,41	0,13	0,18

Tabla 4 - Sumario de datos experimentales para los Exp n° 1225ye-1, 1225ye-2, 1225ye-3

Exp n°	Condiciones	Conc. global de 1225ye(Z) y 1225ye(E) (% molar)	Conv. 1234yf % mol	Sel. 254eb % mol	Sel. 245eb % mol	Sel. 245fb % mol	Sel. Otros. % mol	Cal. H2 consumido (%)
1225ye-1	80 C, 2,72 MPa manométricos, 0,55 H2/olefina	39,9	99,7	0,8	98,6	0,6	0,0	96,7
1225ye-2	200 C, 2,72 MPa manométricos, 0,55 H2/olefina	36,2	96,6	0,6	98,9	0,5	0,0	90,6
1225ye-3	100 C, 2,72 MPa manométricos, 0,55 H2/olefina	38,5	99,1	0,0	99,4	0,6	0,0	95,0

2,72 MPa manométricos = 395 psig

5 Ejemplo 8 - 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno - Estudios de la reacción del 2° paso

10 La corriente efluente del reactor procedente del Ejemplo 5 se alimenta a un 2° reactor de hidrogenación junto con una pequeña cantidad de exceso estequiométrico de H2 en comparación con la cantidad total de olefinas en la alimentación. El diseño del reactor es el mismo que el usado para el Ejemplo 5 - 7. El reactor se carga con aproximadamente 23 gramos (50 cc) de catalizador de Pd al 1%/C de Aldrich y tiene cinta electrocaléfactora y aislamiento alrededor de él para el calentamiento. El catalizador se pretrata del mismo modo que en el Ejemplo 5 - 7.

15 La alimentación de sustancia orgánica contiene aproximadamente 6,8% de área de GC de HFP y se alimenta a una velocidad de 0,25 kg/h (0,55 lb/h). El reactor se pone en marcha a una presión de 100°C y a una presión de aproximadamente 2,76 MPa manométricos (400 psig). El efluente del reactor se analiza mediante GC y se encuentra que contiene solamente 0,1% de 1225yeE y 1225yeZ. La selectividad para el producto de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb) deseado es > 98,0%.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir al menos un alcano fluorado que comprende:

a. proporcionar una corriente de materia prima que comprende al menos un alqueno según la Fórmula (I)



y al menos un alcano según la Fórmula (II)



donde:

cada X es independientemente Cl, F, I o Br, con la condición de que al menos dos Xs sean F;

15 cada Y es independientemente H, Cl, F, I o Br;

cada R¹ es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo no sustituido o sustituido con halógeno;

20 cada R₂ es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo no sustituido o sustituido con halógeno;

n es 1, 2 o 3;

a y b son cada uno 0, 1 o 2, con la condición de que a+b = 2;

25 m es 0, 1 o 2; y

z es 0, 1, 2 o 3,

30 b. hidrogenar la corriente de materia prima para producir una corriente de material intermedio al poner en contacto dicha corriente de materia prima con un agente reductor de modo que al menos una porción del alqueno de Fórmula I se convierta en el alcano de Fórmula II;

35 c. separar una porción de la corriente de producto intermedio en al menos una primera corriente de producto intermedio que comprende el alqueno de fórmula I y el alcano de fórmula II y una segunda corriente de producto intermedio que comprende el alqueno de fórmula I y el alcano de fórmula II;

d. reciclar la primera corriente de producto intermedio a la etapa b; y

40 e. hidrogenar la segunda corriente de producto intermedio para producir una corriente de producto final.

2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho agente reductor es H₂.

3. El método según la reivindicación 1, en el que una relación del alqueno fluorado al alcano fluorado de la corriente de alimentación de la materia prima es de 1:8 a 1:20.

45 4. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa b da como resultado un porcentaje de conversión del alqueno fluorado en la corriente de alimentación de la materia prima de entre 35% en peso y 65% en peso.

50 5. El método según la reivindicación 1, que comprende además ajustar una relación del alqueno fluorado al alcano fluorado en la primera corriente de producto intermedio antes de reciclarla a la etapa b.

6. El método según la reivindicación 5, en el que una relación del alqueno fluorado al alcano fluorado del primer producto intermedio es de 1:8 a 1:20.

55 7. El método según la reivindicación 1, en el que la corriente de producto final comprende menos de 20 ppm del alqueno fluorado de fórmula I y/o menos de 200 ppm del alqueno fluorado de fórmula I.

60 8. El método según la reivindicación 1, en el que dicho alqueno de fórmula I comprende hexafluoropropileno o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y dicho alcano de fórmula II comprende 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano o 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

9. El método según la reivindicación 1, que comprende además deshidrohalogenar dicha corriente de producto final para producir una segunda olefina fluorada de fórmula I, en el que la segunda olefina fluorada de fórmula I tiene un átomo de flúor menos que la olefina fluorada de la etapa a.

10. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrogenación (a) y/o (e) se produce en una reacción en fase líquida y en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en Pd sobre carbono, Pd/ α - Al_2O_3 , Ni/C y Ni/ Al_2O_3 .

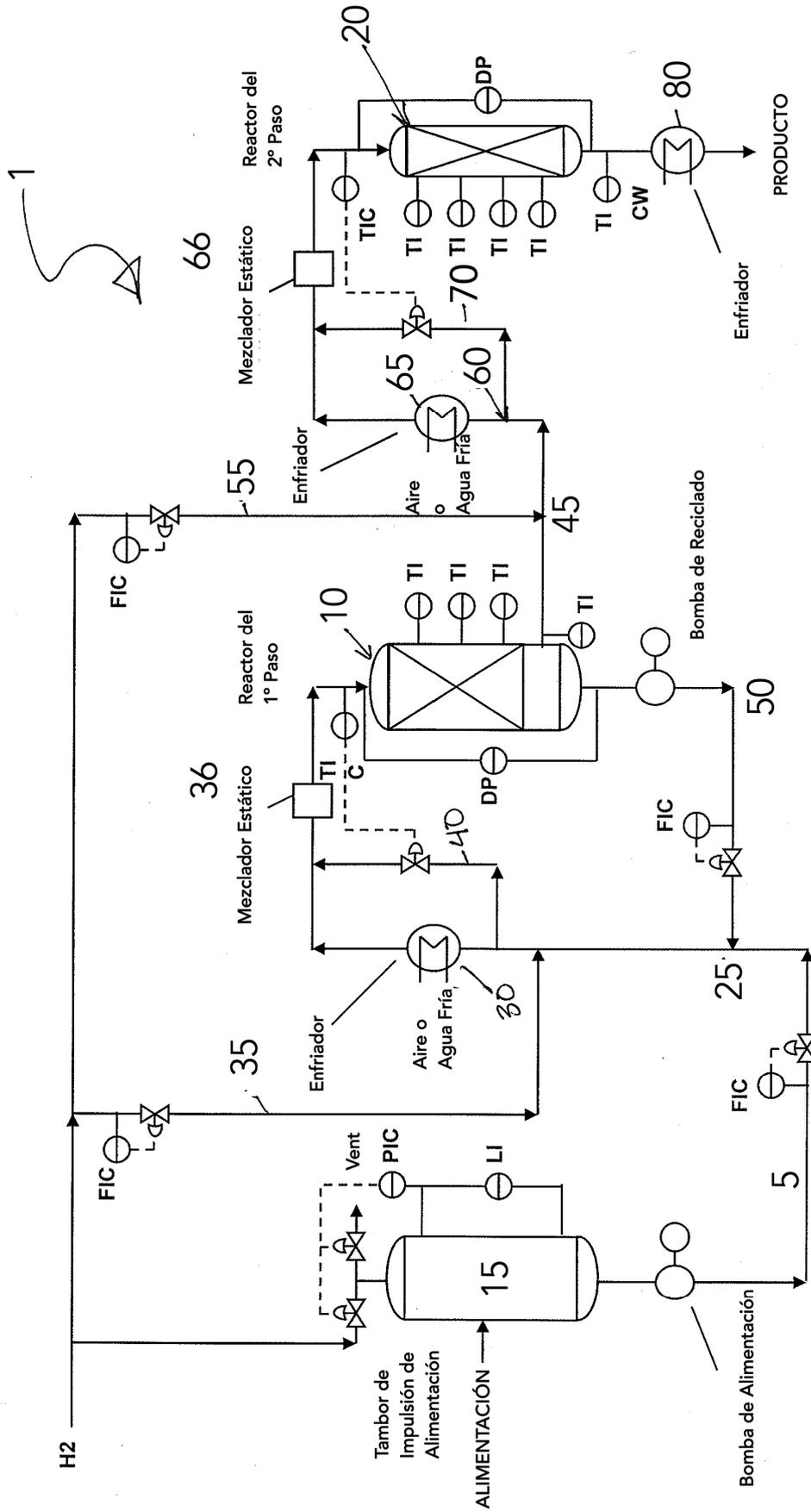


FIGURA 1