

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 833**

51 Int. Cl.:

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2016 PCT/GB2016/052133**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17013403**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2016 E 16751323 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3325434**

54 Título: **Proceso para preparar compuestos de fórmula 1,1,1,2,2-pentafluoropropano**

30 Prioridad:

17.07.2015 GB 201512557

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2020

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106 (sin número), Zona Industrial
San Luis Potosi, C.P. 78395, S.L.P. , MX**

72 Inventor/es:

**JOHNSON, SHERYL LOUISE;
FLAHERTY, STEPHEN ANDREW y
GIDDIS, CLIVE ROBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 750 833 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar compuestos de fórmula 1,1,1,2,2-pentafluoropropano

5 La invención se refiere a un proceso para preparar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb, denominado a partir de ahora en el presente documento como 245cb). En particular, la invención se refiere a un proceso para preparar 245cb a partir de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (HCFC-243db, denominado a partir de ahora en el presente documento como 243db) mediante el 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno (HCF0-1233xf, denominado a partir de ahora en el presente documento como 1233xf).

10 245cb es un compuesto útil, no solamente como un compuesto intermedio en la preparación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HF0-1234yf, denominado a partir de ahora en el presente documento como 1234yf). 245cb se menciona como un compuesto intermedio en la preparación de 1234yf en el documento WO2009/125199. 245cb también se menciona de pasada en otros documentos relacionados con la preparación de 1234yf, tales como los documentos WO 2008/054781 y WO 2013/111911.

La enumeración o descripción de un documento publicado previamente en la presente memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente una aceptación de que el documento forme parte del estado de la técnica o de que sea el conocimiento común general.

20 Existe la necesidad de un proceso de fabricación eficaz y económico para la preparación de 245cb. La invención sujeto aborda esta necesidad mediante la provisión de un proceso para preparar 245cb, comprendiendo el proceso una deshidrocloración catalítica en fase gaseosa de una composición que comprende 243db para producir una composición intermedia que comprende 1233xf, cloruro de hidrógeno (HCl) y, opcionalmente, aire; y una fluoración catalítica en fase gaseosa de la composición intermedia con fluoruro de hidrógeno (HF) para producir una composición de producto del reactor que comprende 245cb, HF, HCl y aire; en el que el proceso se lleva a cabo con una alimentación simultánea de aire.

30 Para disipar cualquier duda, la deshidrocloración catalítica en fase gaseosa comprende la conversión de 243db mediante la deshidrocloración para formar 1233xf. Análogamente, la fluoración catalítica en fase gaseosa comprende la conversión de 1233xf en 245cb mediante fluoración. La conversión de 1233xf ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$) en 245cb ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$) implica la adición de dos sustituyentes de flúor y un sustituyente de hidrógeno a 1233xf. Dicho de otra forma, esto implica la adición de HF y la sustitución del sustituyente de cloro por un sustituyente de flúor. Así, en el contexto de la presente invención, se puede considerar que el término fluoración (con HF) incluye la combinación de reacciones de fluoración e hidrofluoración.

El proceso anterior se puede llevar a cabo por lotes, o de forma continua. Preferentemente, el proceso se lleva a cabo de forma continua. Tal como se usa en el presente documento, se pretende que la expresión "de forma continua" incluya la operación semicontinua del proceso, en la que el proceso se detiene temporalmente, por ejemplo, para regenerar y/o sustituir el catalizador utilizado en la deshidrocloración catalítica de 243db y/o en la fluoración catalítica de 1233xf. Algunos aspectos de la invención permiten que se prolongue el tiempo de ciclo entre dicha regeneración y/o sustitución del catalizador, mejorando de esta forma la eficacia y la economía del proceso.

La deshidrocloración catalítica de 243db y la fluoración catalítica de 1233xf del proceso de la invención pueden llevarse a cabo conjuntamente en un único reactor.

50 En un aspecto preferido, sin embargo, la deshidrocloración catalítica de 243db y la fluoración catalítica de 1233xf se llevan a cabo en reactores primero y segundo independientes, respectivamente. Normalmente, existen ventajas asociadas con el uso de reactores independientes para estas dos reacciones, entre las que se incluyen modificar las condiciones de cada reactor para facilitar la deshidrocloración catalítica de 243db y la fluoración catalítica de 1233xf, respectivamente. Por ejemplo, se puede usar una presión más alta en la fluoración catalítica de 1233x en comparación con la deshidrocloración catalítica de 243db. Normalmente, se puede usar una temperatura algo más alta en el segundo reactor en comparación con el primer reactor. Un motivo de dicha diferencia de temperatura entre los reactores es la preferencia de temperaturas más altas en el segundo reactor para quemar cualquier catalizador coquizado. Esto se explica con mayor detalle más adelante en esta memoria descriptiva. El uso de dos reactores también ayuda a utilizar diferentes concentraciones de HF y aire en las reacciones catalíticas de deshidrocloración y fluoración.

60 Cuando se utiliza un único reactor o dos reactores, se puede utilizar cualquier aparato adecuado. Normalmente, el aparato está hecho de uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hastelloy®, Monel® o Inconel.

Independientemente de si se utiliza uno o dos reactores, un rasgo clave de la invención es que se lleva a cabo con una alimentación simultánea de aire. Los inventores han descubierto sorprendentemente que esto impide y/o retarda la coquización del catalizador o catalizadores utilizados en la deshidrocloración catalítica en fase gaseosa de un 243db y/o en la fluoración catalítica en fase gaseosa de 1233xf (especialmente la última reacción) sin alterar

significativamente la conversión y/o la selectividad. Dicho de otra forma, se ha descubierto que el uso de aire reduce significativamente la velocidad de desactivación del catalizador durante la transformaciones en fase gaseosa de la presente invención. Esto tiene el efecto de alargar el tiempo de ciclo, lo que a su vez tiene ventajas sobre la eficacia y la economía del proceso. También se cree que el uso de una alimentación simultánea de aire permite que el proceso de la invención se realice a temperaturas más altas con un catalizador dado. Sin pretender quedar vinculados a teoría alguna, se cree que el aire alimentado simultáneamente ayuda a quemar el coque a aproximadamente la misma velocidad a la que se produce, extendiendo de esta forma el tiempo de ciclo. Se cree que esto es especialmente ventajoso para la fluoración catalítica en fase gaseosa de 1233xf, donde el compuesto ensucia el catalizador de fluoración en fase gaseosa y es relativamente difícil de convertir en 245cb en comparación con la deshidrocloración catalítica en fase gaseosa normalmente más sencilla de un 243db.

Se cree que es el oxígeno del aire el que es principalmente responsable de los efectos inesperados descritos en el párrafo anterior. Sin embargo, existen ventajas por usar aire en el proceso de la invención en lugar de oxígeno o aire enriquecido con oxígeno. El uso de aire (por ejemplo, aire atmosférico) es más barato que usar oxígeno o aire enriquecido con oxígeno. También es más seguro manipular el aire, en comparación con el aire enriquecido con oxígeno o, especialmente, oxígeno, debido a problemas de inflamabilidad. La concentración de oxígeno en el aire (aproximadamente un 21 % en moles) también se considera especialmente adecuado para usar en el proceso de la invención, en términos de combinación de su eficacia para prevenir y/o retardar la coquización del catalizador y su facilidad de manipulación. Por ejemplo, el aire, en una realización, se comprime y, opcionalmente, se seca, antes de alimentarlo al proceso de la invención. Esta manipulación/procesamiento es considerablemente más segura y más sencilla con aire, en oposición al aire enriquecido con oxígeno o, especialmente, oxígeno.

En una realización preferida, el aire se suministra desde la atmósfera y se seca antes de introducirlo en cualquier reactor. El aire se puede secar por cualquier método de secado conocido en la técnica, pero preferentemente se comprime y a continuación se alimenta a un sistema de secado que comprende un desecante. Los desecantes adecuados incluyen gel de sílice, que puede secar el aire hasta un punto de rocío menor de aproximadamente - 40 °C. En un aspecto, hay dos o más cámaras desecantes, de forma que una se puede regenerar mientras que la otra está secando el aire. De forma alternativa/adicional, el aire se puede enfriar para condensar el agua.

La cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso de la invención es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente un 500 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas alimentadas y/o presentes en el uno o más reactores. Por sustancias orgánicas, los inventores indican los compuestos de carbono presentes en el proceso de la invención, especialmente 243db, 1233xf y 245cb. En un aspecto, la cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso de la invención, en % en moles, como se describe en el presente documento, se basa en la cantidad de (i) 243db, (ii) 1233xf, o (iii) la cantidad combinada de 243db y 1233xf. En un aspecto preferido, por ejemplo, cuando el proceso de la invención se lleva a cabo en reactores primero y segundo y el aire se alimenta simultáneamente al segundo reactor solamente, la cantidad de aire (% en moles) se basa en la cantidad de 1233xf alimentada al segundo reactor.

Preferentemente, la cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso de la invención es de aproximadamente 1 a aproximadamente un 200 % en moles, de aproximadamente 2 a aproximadamente 100 % en moles, de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 % en moles o de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas. Se cree que las cantidades preferidas de aire administrado simultáneamente al proceso de la invención están limitadas de la siguiente forma. Si se utiliza demasiado poco aire, se consigue una prevención y/o retraso de la coquización del catalizador o catalizadores. Si se utiliza demasiado aire, la selectividad de los productos deseados se ve afectada negativamente y/o las grandes cantidades de aire resultan más difíciles y, por tanto, más caras, de manipular. Es especialmente ventajoso que la cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso sea de aproximadamente 15 a aproximadamente un 95 % en moles, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 % en moles, tal como de aproximadamente 25 a aproximadamente 85 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas. Se cree actualmente que estos intervalos pueden ser óptimos desde la perspectiva de una combinación de facilidad de manipulación (por ejemplo, el volumen de aire a manipular y su efecto sobre el diseño del proceso) y la capacidad para prevenir y/o retardar la coquización del catalizador sin afectar negativamente a la química del proceso.

Cuando la deshidrocloración catalítica de 243db y la fluoración catalítica de 1233xf se llevan a cabo en reactores primero y segundo independientes, respectivamente, el aire se puede administrar simultáneamente al primer reactor y/o el segundo reactor. En una realización, el aire se alimenta simultáneamente al primer reactor y al segundo reactor, más preferentemente solamente al segundo reactor.

Así, la invención proporciona un proceso para preparar 245cb, comprendiendo el proceso una deshidrocloración catalítica en fase gaseosa en un primer reactor de una composición que comprende 243db para producir una composición intermedia que comprende 1233xf, HF, HCl; y una fluoración catalítica en fase gaseosa con HF en un segundo reactor de la composición de producto intermedio para producir una composición de producto del reactor que comprende 245cb, HF, HCl y aire; en el que el proceso se lleva a cabo con una alimentación simultánea de aire al segundo reactor.

Que el aire se alimente simultáneamente al primer reactor y al segundo reactor, o al segundo reactor solamente, la cantidad de aire administrado simultáneamente al uno o más reactores está ampliamente de acuerdo con los intervalos que se han definido anteriormente en el presente documento.

5 Sin embargo, cuando el aire se alimenta simultáneamente tanto al primer como al segundo reactor, la cantidad de aire administrada simultáneamente al primer reactor es preferentemente menor que la cantidad, sobre una base molar, de aire administrada simultáneamente al segundo reactor. Esto se debe a que 1233xf normalmente ensucia el catalizador de fluoración en fase gaseosa en el segundo reactor, y se cree que son necesarias mayores concentraciones de aire para mantener la estabilidad y la actividad del catalizador (por ejemplo, evitando y/o retardando la coquización del catalizador) en el segundo reactor, en comparación con el primer reactor. De manera adicional, se pueden emplear condiciones más forzadas en el segundo reactor en comparación con el primer reactor para conseguir los niveles deseados de conversión por fluoración del 1233xf y selectividad para conseguir el 245cb. Concentraciones mayores de aire en el segundo reactor en comparación con el primer reactor pueden ayudar a mantener la estabilidad y la actividad del catalizador en dichas condiciones forzadas.

15 Normalmente, la cantidad de aire administrada simultáneamente al primer reactor es menos de la mitad que la cantidad administrada simultáneamente al segundo reactor, preferentemente menos de una cuarta parte de la cantidad de aire administrada simultáneamente al segundo reactor, tal como menos de una décima parte de la cantidad de aire administrada simultáneamente al segundo reactor. A modo de ejemplo, cuando el aire se alimenta simultáneamente tanto al primer como al segundo reactor, la cantidad de aire administrada simultáneamente al primer reactor es normalmente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente un 100 % en moles, preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente un 50 % en moles, tal como de aproximadamente 0,3 a aproximadamente un 20 % en moles, por ejemplo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente un 10 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas (por ejemplo, basado en 243db); mientras que la cantidad de aire administrada simultáneamente al segundo reactor es normalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente un 200 % en moles, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente un 100 % en moles, tal como de aproximadamente 10 y aproximadamente 90 % en moles, por ejemplo de aproximadamente 15 a aproximadamente un 85 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas (por ejemplo, basado en 1233xf).

30 En una realización preferida, cuando la deshidrocloración catalítica de 243db y la fluoración catalítica de 1233xf se llevan a cabo en reactores primero y segundo independientes, la composición intermedia que sale del primer reactor se alimenta directamente al segundo reactor. Esto tiene la ventaja de la economía del proceso. Por ejemplo, cuando el aire se alimenta simultáneamente al primer reactor, la composición intermedia contiene aire. Es preferible, cuando el aire se alimenta simultáneamente al primer reactor, que el aire también se alimente al segundo reactor. Esto se puede lograr simplemente alimentando la composición intermedia que sale del primer reactor directamente al segundo reactor sin una etapa de purificación intermedia (por ejemplo, para eliminar el aire y/o el HCl). Se ha descubierto que la presencia de HCl no perjudicar significativamente la fluoración de 1233xf. El beneficio inesperado de esto es que la composición intermedia que sale del primer reactor se puede alimentar directamente al segundo reactor sin eliminar el HCl, cuya eliminación requiere energía para enfriar la composición, eliminar el HCl y recalentar la composición. Por supuesto, incluso cuando la composición intermedia que sale del primer reactor se alimenta directamente al segundo reactor sin una etapa de purificación intermedia, puede ser deseable calentar o enfriar la composición intermedia, por ejemplo, si la reacción de fluoración del segundo reactor se lleva a cabo a una temperatura mayor que la reacción de deshidrocloración del primer reactor. En las realizaciones en las que la composición intermedia se alimenta directamente al segundo reactor, es preferible tener una cantidad adicional de aire administrada simultáneamente al segundo reactor porque, como se ha explicado anteriormente, concentraciones mayores de aire en el segundo reactor en comparación con el primer reactor catalizador puede ayudar a prevenir y/o retardar la coquización del catalizador.

50 El catalizador utilizado en la etapa de deshidrocloración catalítica puede ser cualquier catalizador adecuado que sea eficaz para deshidroclorar 243db. Los catalizadores preferidos son catalizadores a granel o soportados que comprenden carbón activo, un metal de valencia cero, un óxido de metal, un oxihaluro de metal, un haluro de metal, o mezclas de los anteriores.

55 Para disipar cualquier duda, para catalizadores a granel o soportados, catalizadores que comprenden carbón activo, un metal de valencia cero, un óxido de metal, un oxihaluro de metal, un haluro de metal, o mezclas de los anteriores, los inventores incluyen catalizadores que son esencialmente solamente catalizadores a granel o soportados, catalizadores que comprenden carbón activo, un metal de valencia cero, un óxido de metal, un oxihaluro de metal, un haluro de metal, o mezclas de los mismos, y dichos catalizadores que se han modificado, por ejemplo, mediante la adición de uno o más promotores o excipientes. Los promotores adecuados incluyen metales (por ejemplo, metales de transición) y/o compuestos de los mismos, y los excipientes adecuados incluyen aglutinantes y/o lubricantes.

65 Por "carbón activo", los inventores incluyen cualquier carbón con una superficie específica relativamente alta tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 m² o de aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 m² (por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 1500 m² o de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 m²). El carbón activo se puede derivar de cualquier material carbonoso, tal como carbón (por

ejemplo, carbón vegetal), cáscaras de frutos (por ejemplo, coco) y madera. Se puede usar cualquier forma de carbón activo, tal como carbón activo en polvo, granulado y en lentejas. El carbón activado que se ha modificado (por ejemplo, impregnado) mediante la adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, Al, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales puede ser de utilidad.

5 Los catalizadores adecuados que comprenden un metal de valencia cero incluyen metales de transición soportados (por ejemplo, en carbón) tales como Pd, Fe, Ni y Co.

10 Los metales adecuados para los catalizadores que comprenden un óxido de metal, un oxihaluro de metal, o un haluro de metal incluyen metales de transición, metales alcalinotérreos (por ejemplo, Mg) y metales del grupo principal tales como Al, Sn o Sb.

15 La alúmina que se ha modificado mediante la adición de Cr, Cu, Zn, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, In, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales puede ser de utilidad.

Un grupo adicional de catalizadores preferidos son haluros de metal que son ácidos de Lewis soportados (por ejemplo, sobre carbón), incluyendo TaX_5 , SbX_5 , SnX_4 , TiX_4 , $FeCl_3$, NbX_5 , VX_5 , AlX_3 (en las que X = F o Cl).

20 Un óxido de un metal de transición que se ha modificado por la adición de Cr, Mn, Au, Fe, Sn, Ta, Ti, Sb, In, Al, Co, Ni, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd y/o Pt y/o un compuesto (por ejemplo, un haluro) de uno o más de estos metales puede ser de utilidad.

25 Un óxido preferido de un metal de transición es un óxido de Cr, Ti, V, Zr, o Fe. Por ejemplo, cromia (Cr_2O_3) en solitario o cromia que se ha modificado por la adición de Zn, Mn, Mo, Nb, Zr, In, Ni, Al y/o Mg y/o un compuesto de uno o más de estos metales puede ser de utilidad. Los catalizadores basados en cromia actualmente son especialmente preferidos. Un catalizador de tipo cromia preferido es un catalizador de cinc/cromia.

30 Con la expresión "catalizador de cinc/cromia" los inventores indican cualquier catalizador que comprende cromo o un compuesto de cromo y cinc o un compuesto de cinc. Dichos catalizadores se conocen en la técnica, véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0502605, EP-A-0773061, EP-A-0957074, WO 98/10862, WO 2010/116150.

Normalmente, el cromo o compuesto de cromo presente en los catalizadores de cinc/cromia de la invención es un óxido, oxifluoruro o fluoruro (preferentemente un óxido u oxifluoruro) de cromo.

35 La cantidad total de cinc o un compuesto de cinc presente en los catalizadores de cinc/cromia de la invención es normalmente de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 25 %, preferentemente de 0,1 % a aproximadamente un 25 %, convenientemente de 0,01 % al 6 % de cinc y, en algunas realizaciones, preferentemente del 0,5 % en peso a aproximadamente el 25 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente 1 to 10 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente 2 al 8 % en peso del catalizador, por ejemplo de
40 aproximadamente 4 al 6 % en peso del catalizador. En otras realizaciones, el catalizador comprende convenientemente de 0,01 % al 1 %, más preferentemente de 0,05 % al 0,5 % de cinc. Debe entenderse que la cantidad de cinc o de un compuesto de cinc citado en el presente documento se refiere a la cantidad de cinc elemental, tanto si está presente como cinc elemental o como compuesto de cinc.

45 Los catalizadores de cinc/cromia utilizados en la presente invención pueden ser amorfos. De esta forma, los inventores indican que el catalizador no demuestra características sustancialmente cristalinas cuando se analiza mediante, por ejemplo, difracción de rayos X. Como alternativa, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Por esto, los inventores entienden que de 0,1 a 50 % en peso del catalizador está en la forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc. Si se utiliza un catalizador
50 parcialmente cristalino, preferentemente contiene de 0,2 al 25 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 10 % en peso, aún más preferentemente de 0,4 a 5 % en peso del catalizador en la forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc.

55 El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención se puede determinar por cualquier método conocido en la técnica. Los métodos adecuados incluyen técnicas de difracción de rayos X (XRD). Cuando se utiliza la difracción de rayos X, la cantidad de material cristalino tal como la cantidad de óxido de cromo cristalino se puede determinar por referencia a una cantidad conocida de grafito presente en el catalizador (por ejemplo, el grafito utilizado en la producción de gránulos de catalizador) o más preferentemente por comparación de la intensidad de los patrones de XRD de los materiales de la muestra con materiales de referencia preparados por estándares
60 adecuados internacionalmente reconocidos, por ejemplo, los materiales de referencia de NIST (National Institute of Standards and Technology).

Los catalizadores de cinc/cromia tienen de forma típica una superficie específica de al menos 50 m²/g y preferentemente de 70 a 250 m²/g y con máxima preferencia de 100 a 200 m²/g antes de someterse a un
65 pretratamiento con una especie que contiene fluoruro tal como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pretratamiento, que se describe con detalle a partir de ahora en el presente documento, al menos parte

de los átomos de oxígeno del catalizador se sustituyen por átomos de flúor.

Los catalizadores de cinc/cromia amorfos que se pueden usar en la presente invención se pueden obtener por cualquier método conocido en la técnica para producir catalizadores basados en cromia. Los métodos adecuados incluyen la precipitación simultánea de soluciones de nitratos de cinc y cromo tras la adición de hidróxido de amonio. Como alternativa, se puede utilizar la impregnación en superficie del cinc o un compuesto del mismo sobre un catalizador de cromia amorfo.

Otros métodos para preparar los catalizadores de cinc/cromia amorfos incluyen, por ejemplo, reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo, un cromato, dicromato, en particular dicromato de amonio, a cromo(III), con cinc metálico, seguido por precipitación simultánea y lavado; o mezclado como sólidos, un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de cinc, por ejemplo acetato de cinc u oxalato de cinc, y el calentamiento de la mezcla a alta temperatura para realizar la reducción del compuesto de cromo(VI) a óxido de cromo(III) y oxidar el compuesto de cinc a óxido de cinc.

El cinc se puede introducir en y/o sobre el catalizador de cromia amorfo en forma de un compuesto, por ejemplo un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo al menos en alguna extensión de la técnica de preparación del catalizador empleada. Cuando la preparación del catalizador amorfo es mediante impregnación de una cromia, cromia halogenada u oxihaluro de cromo, el compuesto es preferiblemente una sal soluble en agua, por ejemplo un haluro, nitrato o carbonato, y se utiliza como una solución o suspensión acuosa. Como alternativa, los hidróxidos de cinc y cromo se pueden precipitar simultáneamente (por ejemplo, mediante el uso de una base tal como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio) y a continuación convertirse en los óxidos para preparar el catalizador amorfo. El mezclado y la molienda de un compuesto de cinc insoluble con el catalizador básico de cromia proporciona un método adicional para preparar el precursor del catalizador amorfo. Un método para fabricar un catalizador amorfo basado en oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto de cinc a haluro de cromo hidratado.

La cantidad de cinc o un compuesto de cinc introducido en el precursor del catalizador amorfo depende del método de preparación empleado. Se cree que el catalizador de trabajo tiene una superficie que contiene cationes de cinc situados en una red cristalina que contiene cromo, por ejemplo, óxido de cromo, oxihaluro, o una red cristalina de haluro. Así, la cantidad de cinc o un compuesto de cinc necesaria es generalmente menor para los catalizadores preparados por impregnación que para los catalizadores preparados por otros métodos tales como precipitación simultánea, que también contener el cinc o un compuesto de cinc en situaciones no de superficie.

Los catalizadores descritos en el presente documento (por ejemplo, los catalizadores de tipo cromia tales como los catalizadores de cinc/cromia) se estabilizan normalmente por tratamiento térmico antes de utilizarlos de forma que sean estables en las condiciones ambientales en las que están expuestos al uso. Esta estabilización es frecuentemente un proceso en dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se calcina preferentemente mediante tratamiento térmico en nitrógeno o un entorno de nitrógeno/aire. A continuación, de forma típica, el catalizador se estabiliza al fluoruro de hidrógeno por tratamiento térmico en fluoruro de hidrógeno. Esta etapa se denomina frecuentemente "prefluoración".

Mediante el control cuidadoso de las condiciones bajo las que se realizan estos dos tratamientos térmicos, se puede inducir la cristalinidad en el catalizador en un grado controlado.

Cuando está en uso, los catalizadores descritos en el presente documento (por ejemplo, los catalizadores de tipo cromia tales como los catalizadores de cinc/cromia) se pueden regenerar o reactivar periódicamente por calentamiento en aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire se puede usar como mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, que sale caliente del proceso del tratamiento del catalizador y se pueden usar directamente en cualesquiera procesos de fluoración que utilizan el catalizador reactivado.

Las deshidrocloración catalítica en fase vapor se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y a presión atmosférica, superior a la atmosférica o inferior a la atmosférica, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 bares manométricos. Preferentemente, la deshidrocloración catalítica se realiza a una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 400 °C, tal como aproximadamente 280 a aproximadamente 380 °C o de aproximadamente 300 a aproximadamente 350 °C.

La deshidrocloración catalítica en fase vapor preferentemente se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 bares manométricos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares manométricos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 bares manométricos (por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 bares manométricos o de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 bares manométricos o de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 bares manométricos).

Se necesita HF para la fluoración de 1233xf en el proceso de la invención. La relación molar de HF:1233xf en la etapa de fluoración catalítica es normalmente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 45:1, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1, preferentemente, de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente

30:1, tal como de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 20:1, o de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1. Los inventores han descubierto inesperadamente que estos intervalos suponen un equilibrio entre el deseo de prevenir y/o retardar la coquización del catalizador y el tiempo de residencia. Si se utiliza demasiado poco HF, la coquización aumenta. Si se utiliza demasiado HF, el tiempo de residencia para un determinado volumen de reactor se vuelve más corto de lo deseable.

Si las reacciones de deshidrocloración y fluoración catalítica se realizan en el mismo reactor, entonces, ambas reacciones se realizan en presencia de HF. Cuando se utilizan reactores primero y segundo para las reacciones de deshidrocloración y fluoración catalíticas, entonces no se necesita que esté presente ningún primer reactor para la reacción de deshidrocloración catalítica. Sin embargo, en algunas realizaciones, se considera preferible tener HF presente en la deshidrocloración catalítica. Sin pretender quedar vinculados a teoría alguna, se cree que previene y/o retarda la coquización del catalizador.

Si HF está presente en la etapa de deshidrocloración catalítica, la relación molar de HF:243db puede estar comprendida en los intervalos anteriormente definidos para la relación molar de HF:1233xf en la fluoración catalítica de 1233xf. En un aspecto, sin embargo, se utiliza menos HF en la etapa de deshidrocloración catalítica en comparación con la etapa de fluoración catalítica. Así, la composición que comprende 243db puede contener adicionalmente HF, de forma típica en una relación molar de HF:243db de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 40:1, tal como de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, preferentemente, de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1, tal como de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1.

El tiempo de contacto para la composición que comprende 243db y HF con el catalizador en la etapa de deshidrocloración catalítica es de forma típica de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 segundos. Preferentemente, el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 segundos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 segundos o de aproximadamente 8 a aproximadamente 60 segundos.

Volviendo ahora a la fluoración catalítica en fase gaseosa de la composición intermedia del proceso de la invención, el HF en la composición intermedia se utiliza de forma típica para fluorar 1233xf para dar 245cb. Preferentemente, el HF en la composición intermedia es el único agente de fluoración para la conversión de 1233xf en 245cb, aunque se puede añadir más cantidad de HF al proceso de la invención para facilitar esto, especialmente si se utiliza un segundo reactor para la fluoración catalítica de 1233xf.

El catalizador utilizado en la etapa de fluoración catalítica puede ser cualquier catalizador adecuado que sea eficaz para fluorar 1233xf para dar 245cb. Los catalizadores preferidos son catalizadores a granel o soportados que comprenden carbón activo, un metal de valencia cero, un óxido de metal, un oxihaluro de metal, un haluro de metal, o mezclas de los anteriores como se ha descrito anteriormente con respecto al catalizador para la etapa de deshidrocloración catalítica.

Los catalizadores preferidos para la fluoración catalítica de 1233xf para dar 245cb son los que comprenden cromia, en solitario, o cromia que se ha modificado por la adición de Zn, Mn, Mo, Nb, Zr, In, Ni, Al y/o Mg y/o un compuesto de uno o más de estos metales. Un catalizador de tipo cromia preferido para su uso en la fluoración catalítica de 1233xf para dar 245cb es un catalizador de cinc/cromia. Se puede usar el mismo catalizador (por ejemplo, un catalizador basado en cromia) en las etapas de deshidrocloración y fluoración catalíticas.

La etapa de fluoración catalítica en fase vapor se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y a presión atmosférica, superior a la atmosférica o inferior a la atmosférica, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 bares manométricos. Preferentemente, la fluoración catalítica en fase vapor se realiza a una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 420 °C, tal como de aproximadamente 280 a aproximadamente 400 °C o de aproximadamente 300 a aproximadamente 380 °C (por ejemplo de aproximadamente 330 a aproximadamente 380 °C).

La fluoración catalítica en fase vapor preferentemente se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 bares manométricos o de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares manométricos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 bares manométricos (por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 bares manométricos o de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 bares manométricos).

El tiempo de contacto para la composición que comprende 1233xf, HCl y HF con el catalizador en la etapa de fluoración catalítica es de forma típica de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 200, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 segundos. Preferentemente, el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 segundos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 80 segundos o de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 segundos.

245cb es un material de partida útil para la fabricación de 1234yf. En consecuencia, el proceso de la invención comprende además alimentar 245cb a un reactor de deshidrofluoración para producir un producto de

deshidrofluoración que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y HF.

La deshidrofluoración de 245cb se puede llevar a cabo en fase líquida y/o de vapor, y de forma típica se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente -70 a aproximadamente 1000 °C (por ejemplo, 0 a 450 °C). La deshidrofluoración se puede llevar a cabo a presión atmosférica, superior a la atmosférica o inferior a la atmosférica, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 bares manométricos.

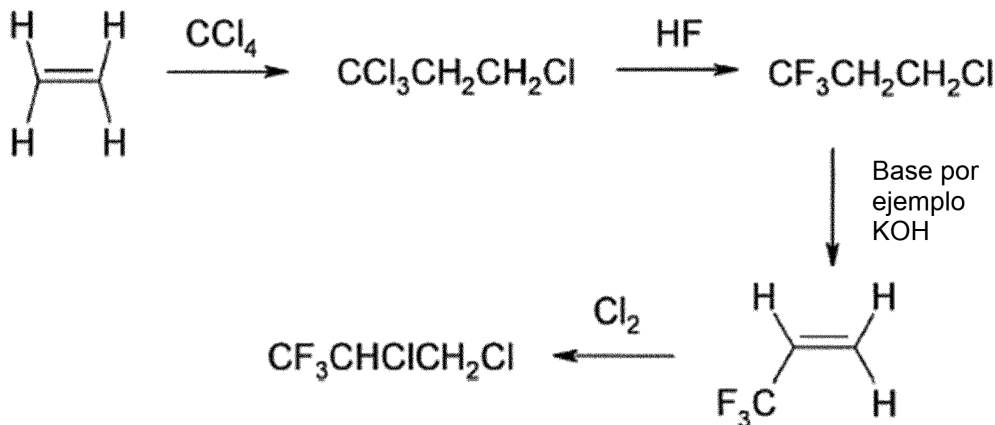
La deshidrofluoración se puede inducir térmicamente, puede estar mediada por bases y/o se puede catalizar con cualquier catalizador adecuado. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores tanto metálicos como de base carbonada tales como los que comprenden carbón activado, metales del grupo principal (por ejemplo, catalizadores de tipo alúmina) y metales de transición, tales como catalizadores de tipo cromia (por ejemplo, cinc/cromia), haluros de metal ácidos de Lewis o catalizadores de metal de valencia cero. Un método preferido para realizar la deshidrofluoración del compuesto 245cb para producir 1234yf es mediante la puesta en contacto con un catalizador de metal, tal como un catalizador de tipo cromia (por ejemplo, cinc/cromia).

Preferentemente, el 245cb se deshidrofluora catalíticamente para dar 1234yf en fase gaseosa.

243db está comercialmente disponible (por ejemplo, de Apollo Scientific Ltd, Reino Unido). Como alternativa, 243db también se puede preparar mediante una ruta sintética partiendo de materias primas baratas como el tetracloruro de carbono (CCl_4) y etileno (véase el esquema de reacción definido a continuación). Estos dos materiales de partida se pueden telomerizar para producir 1,1,1,3-tetracloropropano (véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. Vol. 70, p2529, 1948) (también conocido como HCC-250fb, o simplemente 250fb).

250fb se puede fluorar a continuación para producir 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf) y/o 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (253fb) (por ejemplo, usando HF, opcionalmente en presencia de un catalizador que contiene cromia, preferentemente un catalizador de cinc/cromia como se describe en el presente documento). La deshidrohalogenación de 1,1,1-trifluoro-3-cloropropano (por ejemplo, usando NaOH o KOH o en la fase vapor) produce 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf).

A continuación, 1243zf se puede halogenar fácilmente, tal como clorar (por ejemplo, con cloro) para producir 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db). Este esquema de reacción se resume a continuación.



La preparación de 243db reseñada anteriormente se describe más detalladamente en los documentos WO 2010/116150 y WO2009/125199.

Ahora se describirán realizaciones de la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos y dibujos no limitantes:

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de proceso esquemático de acuerdo con la invención;

La Figura 2 muestra los resultados de un estudio de coquización en el que la conversión se representa frente al tiempo para la fluoración de 1233xf de acuerdo con la invención.

La Figura 1 ilustra un diseño de proceso de acuerdo con la invención. Una composición (1) que comprende 243db y HF se introduce en un primer reactor (A) en el que se produce la deshidrocloración catalítica en fase gaseosa para producir una composición intermedia (2) que comprende 1233xf, HF y HCl. La composición intermedia puede además contener 243db sin reaccionar y, en determinadas realizaciones, subproductos tales como 245cb y 1234yf.

La composición intermedia (2) se alimenta directamente a un segundo reactor (B), ya que se alimenta simultáneamente (3) con aire, y la fluoración catalítica en fase gaseosa de la composición intermedia (2) se produce en el segundo reactor (B) para producir una composición de producto del reactor (4) que comprende 245cb, HF, HCl y aire. La composición de producto del reactor puede además contener 1233xf sin reaccionar y, en determinadas realizaciones, 243db sin reaccionar y subproductos tales como 1234yf.

En una realización preferida, la composición de producto del reactor (4) se separa en la etapa de separación (C) en una corriente (5) que comprende HCl y aire y una corriente (6) que comprende 245cb y HF. Una ventaja del uso de aire alimentado simultáneamente al proceso de la invención es que se puede separar fácilmente de la composición de producto del reactor junto con el HCl. Preferentemente, esto se consigue mediante destilación, donde la corriente (5) que comprende HCl y aire se extrae de la parte superior de una columna de destilación (C) y la corriente (6) que comprende 245cb y HF se extrae de la parte superior de la columna de la destilación (C). La corriente (6) contiene de forma típica cualesquiera otros componentes presentes, tales como 243db sin reaccionar, 1233xf y/o 1234yf.

En la realización ilustrada en la Figura 1, la corriente (6) que comprende 245cb y HF se separa en la etapa de separación (D) en una corriente (7) rica en 245cb y una corriente (8) rica en HF. Preferentemente, esto se consigue mediante destilación, donde la corriente (7) rica en 245cb se extrae de la parte superior de la columna de la destilación (D) y la corriente (8) rica en HF se extrae de la parte inferior de la columna de destilación (D). La corriente (7) rica en 245cb también contiene de forma típica cualesquiera componentes orgánicos ligeros presentes, tal como 1234yf. La corriente (8) rica en HF también contiene de forma típica cualesquiera componentes orgánicos pesados presentes, tal como 1233xf.

Preferentemente, la corriente (7) rica en 245cb se somete a una etapa de lavado (E) en la que cualquier residuo de HF (y/o por tanto cualquier residuo de HCl) se elimina sustancialmente de la corriente rica en 245cb para producir una corriente (11) rica en 245cb sustancialmente exenta de HF (y/o sustancialmente exenta de HCl). Normalmente, esta etapa (E) implica poner en contacto la corriente (7) rica en 245cb con agua y/o con una fuente de solución acuosa ácida y/o con una fuente de solución acuosa alcalina, generalmente representada en la Figura 1 como la corriente (9), para generar la corriente (11) rica en 245cb sustancialmente exenta de HF y una o más corrientes (10) de lavado agotadas. Por sustancialmente exenta de HF, los autores incluyen el significado de menos de 100 ppm, preferentemente menos de 50 ppm, 40 ppm, 30 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 4 ppm, 3 ppm, 3 ppm o menos de 1 ppm.

En una realización preferida, la corriente (11) rica en 245cb se somete a una etapa de separación (F) en la que el 245cb se separa adicionalmente de cualesquiera componentes orgánicos presentes (por ejemplo, fluorocarbonos tales como 1234yf) para producir un producto 245cb (13) sustancialmente puro. Preferentemente, esta etapa de separación (F) comprende una o más etapas de destilación. Por un producto 245cb (13) sustancialmente puro, los autores incluyen el significado de más del 95 %, 98 %, 99 % de pureza, preferentemente mayor del 99,5 %, 99,8 % o 99,9 % de pureza, sobre una base molar.

En una realización preferida, el HF de la corriente (8) rica en HF se recircula hacia la deshidrocloración catalítica de la composición que comprende 243db y HF. Tal como se muestra en la Figura 1, preferentemente, la corriente rica en HF se somete a una etapa de separación (G) en la que la corriente (8) rica en HF se separa en una corriente (14) de HF y una corriente (15) de sustancias orgánicas. La corriente de HF se recircula a la composición (1) que comprende 243db y HF que entra en el primer reactor (A) en el que se produce la deshidrocloración catalítica en fase gaseosa. En un aspecto preferido, la etapa de separación (G) comprende un separador de fases.

Ejemplo 1

Se cribaron una serie de catalizadores (véase la Tabla 1 siguiente) para la deshidrocloración de 243db. Los catalizadores de ensayo se molieron hasta 0,5-1,4 mm y 2 ml se introdujeron en un reactor Inconel 625 (OD 0,5 pulgadas (1,27 cm) x 32 cm). Los catalizadores se presecaron a 200 °C durante al menos 2 horas bajo un flujo de N₂ (60 ml/min). Todos los catalizadores mostrados, salvo el carbón activo, se prefluoraron de la siguiente forma. Se hizo pasar HF a 30 ml/min sobre el catalizador junto con 60 ml/min de nitrógeno a 300 °C durante una hora. El nitrógeno se dirigió a la salida del reactor salir dejando pasar el HF puro sobre el catalizador. La temperatura se aumentó lentamente hasta 360 °C y se mantuvo durante 10 horas antes de reducirla a 250 °C. Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica y a las temperaturas indicadas. El caudal de 243db fue de 2 ml/min para el catalizador de carbón activo, y se aumentó de 0,5 hasta aproximadamente 1 ml/min para el resto de los catalizadores. Todos los experimentos se realizaron con una caudal de HF superior al caudal de 243db, salvo para los ciclos de catalizador con carbón activo, donde no se usó el HF. El gas de salida del reactor se muestreó por lavado con agua desionizada y se analizó mediante cromatografía de gases. La conversión del 243db y la selectividad para el 1233xf se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados experimentales para la deshidrocloración de 243db

Catalizador	Temperatura °C	%Conversión de 243db	%Selectividad de 1233xf
Zn 2 %/Cromo	250	98,22	74,79
	300	100,00	42,28
	350	100,00	68,74
Zn 4 %/Cromo	250	99,18	81,80
	300	98,47	77,42
	350	100,00	70,80
Zn 6 %/Cromo	250	94,94	65,55
	300	100,00	33,81
	350	100,00	71,30
Zn 8 %/Cromo	250	89,06	60,20
	300	100,00	82,93
	350	100,00	72,72
Cromo	250	56,69	46,72
	300	98,93	83,35
	350	100,00	72,31
In 5 %/Cromo	250	98,64	81,36
	300	100,00	58,23
	350	100,00	52,65
Zn 6 %/Cromo	250	96,51	85,17
	300	100,00	69,18
	350	100,00	72,19
Zn/Cromo	250	95,64	82,78
	300	100,00	71,90
	350	100,00	70,47
Zn/Cromo	250	91,76	81,19
	300	100,00	77,74
	350	100,00	70,90
Cromo	250	93,60	80,31
	300	100,00	48,69
	350	100,00	38,38
Mo/Cromo	250	93,24	80,25
	300	100,00	54,87
	350	100,00	26,63
Ni/Cromo	250	100,00	84,05
	300	100,00	39,93
	350	100,00	24,93
Nb/Cromo	250	98,94	86,54
	300	100,00	56,26
	350	100,00	34,94
Alúmina	250	29,10	38,87
	300	73,37	69,75
	350	98,37	90,94
Pt 0,5 %/Alúmina	250	44,53	48,63
	300	87,56	82,09
	350	100,00	96,02
Fe/Alúmina	250	22,45	39,46
	300	52,57	71,90
	350	80,99	84,47
Cr 20 %/Alúmina	250	43,85	44,17
	300	97,71	79,58
	350	98,56	77,88
Cr 50 %/Alúmina	250	45,73	42,68
	300	100,00	79,86
	350	100,00	72,95

(continuación)

Catalizador	Temperatura °C	%Conversión de 243db	%Selectividad de 1233xf
Zn/Cu/Alúmina	250	40,73	47,65
	300	74,85	71,21
	350	65,17	64,86
Pd 0,5 %/Carbón	250	100,00	99,19
	300	100,00	98,38
	350	100,00	85,78
Carbón activo	175	46,06	99,13
	200	98,46	97,32
	300	99,07	97,02

Todos los catalizadores sometidos a ensayo resultaron ser eficaces en la conversión de 243db para dar 1233xf, especialmente el carbón activo.

5 Ejemplo 2

6,07 g de un catalizador de cromia dopado con litio se secó durante 72 horas bajo nitrógeno (80 ml/min) a 250 °C y 3 bares manométricos. Esto fue seguido por una prefluoración del catalizador en dos etapas. En la etapa 1, el catalizador se expuso a nitrógeno (80 ml/min) y HF (4 ml/min) a 250 °C y 3 bares manométricos hasta 4 horas desde el inicio del HF, momento en el cual la temperatura se aumentó 25 °C/min hasta 300 °C y se mantuvo durante 16 horas. En la etapa 2, el caudal de nitrógeno se redujo gradualmente hasta que se cerró, y la temperatura se aumentó a 25 °C/min hasta 380 °C y se mantuvo durante 10 horas. El flujo de HF se detuvo y se sustituyó por nitrógeno (40 ml/min) y la temperatura se redujo a 250 °C lista para su uso.

Se alimentó simultáneamente 1233xf junto con HF sobre el catalizador sin aire alimentado simultáneamente (ciclo 1) y con aire alimentado simultáneamente (ciclo 2) durante aproximadamente 100 horas a 350 °C y 15 bares manométricos. Los gases de salida del reactor se analizaron mediante CG. Se utilizó la regeneración del catalizador monitorizada para medir los niveles promedio de coque en el catalizador después del uso. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente y se ilustran en la Figura 2.

Tabla 2: Condiciones experimentales y resultados de dos ciclos de envejecimiento

Ciclo	Tiempo de ciclo (h)	Niveles de coque (%)	Flujos diana (ml/min)			Conversión		
			HF	1233xf	Aire	Pérdida (%)	Horas	Tasa de pérdida (%/h)
1	100,5	5,6	50	5	-	64,8	74	0,88
2	110	0,35	45	5	5	16,8	106	0,16

Ambos ciclos se realizaron a la misma temperatura y presión, pero el flujo de HF se redujo en el ciclo 2 para mantener el tiempo de contacto. Los tiempos de contacto para los ciclos 1 y 2 fueron 57 segundos y 65 segundos, respectivamente. Como resultado del flujo reducido de HF en el ciclo 2 y el flujo de 1233xf menor del objetivo, que fueron difíciles de controlar e inferior al objetivo, la relación HF:1233xf difirió levemente en los dos ciclos (promedio de 20:1 para el ciclo 1 y 15:1 para el ciclo 2). El flujo promedio de 1233xf para el ciclo 1 fue de 3,2 ml/min y de 3,5 ml/min para el ciclo 2.

Sin aire, la mayoría de la actividad del catalizador se perdió al cabo de aproximadamente 80 horas. La introducción de aire redujo significativamente la tasa de desactivación del catalizador (la pérdida de actividad al cabo de 100 horas fue comparable a la obtenida con solamente 20 horas sin aire). Basándose en esta pérdida de índice de conversión, se esperaría que el ciclo 2 tarde 410 horas para alcanzar la misma pérdida de conversión que en el ciclo 1. La tasa reducida de desactivación del catalizador con el aire alimentado simultáneamente concuerda con los niveles de coque en el catalizador medidos.

La selectividad de la reacción también se vio afectada, los niveles de impurezas totales se duplicaron aproximadamente con el aire alimentado simultáneamente en comparación al no uso de aire. La alimentación simultánea de aire parece tener poco impacto sobre la relación 245cb:1234yf.

La concentración del aire presente fue superior a la deseada porque el caudal de 1233xf era, en promedio, menor al 5 ml/min objetivo. Se cree que esto era al menos parcialmente responsable de la disminución en la selectividad. Por este motivo, y basándose en el coque producido en el ciclo 1, se cree que una concentración de aire menor es deseable para conseguir tasas reducidas comparables de desactivación del catalizador sin reducir la conversión y la selectividad de 245cb. Se estimó que un menor flujo de aire, por ejemplo de aproximadamente 0,5 ml/min a aproximadamente 4,5 ml/min, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 ml/min, tal como de aproximadamente 1,5 a 3,5 ml/min (todo basado en un flujo real de 1233xf de 5 ml/min) conseguiría el balance

sorprendente de tasas reducidas de desactivación del catalizador combinadas con la selectividad de conversión al producto 245cb deseado.

La invención se define según las siguientes reivindicaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb), comprendiendo el proceso:
deshidrocloración catalítica en fase gaseosa de una composición que comprende 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db) para producir una composición intermedia que comprende 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, 1233xf), cloruro de hidrógeno (HCl) y, opcionalmente, aire; y una fluoración catalítica en fase gaseosa con fluoruro de hidrógeno (HF) de la composición de producto intermedio para producir una composición de producto del reactor que comprende 245cb, HF, HCl y aire; en donde el proceso se lleva a cabo con una alimentación simultánea de aire, en donde la cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso es de un 0,1 a un 500 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de deshidrocloración se lleva a cabo en un primer reactor y la etapa de fluoración se lleva a cabo en un segundo reactor.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la cantidad de aire alimentado simultáneamente al proceso es del 1 al 200 % en moles, preferentemente del 2 al 100 % en moles, opcionalmente en donde la cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso es del 5 al 100 % en moles, preferentemente del 10 al 100 % en moles, opcionalmente en donde la cantidad de aire administrado simultáneamente al proceso es del 15 al 95 % en moles, preferentemente del 20 al 90 % en moles, tal como del 25 al 85 % en moles.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el aire se alimenta simultáneamente al segundo reactor para la etapa de fluoración.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el aire se alimenta simultáneamente al primer reactor para la etapa de deshidrocloración y en el que la composición intermedia contiene aire.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el aire se alimenta simultáneamente tanto al primero como al segundo reactor, y en el que la cantidad de aire alimentada simultáneamente al primer reactor es menos de la cantidad, sobre una base molar, de aire administrada simultáneamente al segundo reactor, opcionalmente en donde la cantidad de aire alimentada simultáneamente al primer reactor es menos de la mitad que la cantidad de aire administrada simultáneamente al segundo reactor, preferentemente menos de una cuarta parte de la cantidad de aire administrada simultáneamente al segundo reactor, tal como menos de una décima parte de la cantidad de aire administrada simultáneamente al segundo reactor.
7. Un proceso para preparar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb), comprendiendo el proceso:
deshidrocloración catalítica en fase gaseosa en un primer reactor una composición que comprende 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano (243db) para producir una composición intermedia que comprende 3,3,3-trifluoro-2-cloro-prop-1-eno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, 1233xf) y cloruro de hidrógeno (HCl); y una fluoración catalítica en fase gaseosa con fluoruro de hidrógeno (HF) en un segundo reactor de la composición de producto intermedio para producir una composición de producto del reactor que comprende 245cb, HF, HCl y aire; en donde el proceso se lleva a cabo con una alimentación simultánea de aire al segundo reactor, en donde la cantidad de aire administrado simultáneamente al segundo reactor es del 5 al 100 % en moles, basado en la cantidad de sustancias orgánicas.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cantidad de aire alimentada simultáneamente al segundo reactor es del 10 % en moles al 100 % en moles, tal como del 15 al 95 % en moles, preferentemente del 20 al 90 % en moles, o del 25 al 85 % en moles.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 8 en el que el aire se alimenta simultáneamente de forma adicional al primer reactor y la composición intermedia además comprende aire, opcionalmente en donde la cantidad de aire administrado simultáneamente al primer reactor es del 0,1 al 100 % en moles, por ejemplo del 0,2 al 50 % en moles (basado en la cantidad de sustancias orgánicas), preferentemente del 0,3 al 20 % en moles, tal como del 0,4 al 5 o 10 % en moles.
10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la composición intermedia sale del primer reactor y se alimenta directamente al segundo reactor.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la deshidrocloración catalítica de 243db se lleva a cabo en presencia de HF y la composición intermedia comprende además HF, opcionalmente en donde la composición que comprende 243db contiene adicionalmente HF, con una relación molar de HF:243db de 0,5:1 a 40:1, preferentemente de 1:1 a 15:1.
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11 en el que la relación molar de HF:1233xf en el segundo reactor es de 1:1 a 45:1, preferentemente de 2:1 a 20:1 o de 3:1 a 15:1, opcionalmente en donde se proporciona una alimentación adicional de HF al segundo reactor.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el aire se comprime antes de

alimentarse simultáneamente, opcionalmente en donde el aire se seca antes de alimentarse simultáneamente.

14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición del producto del reactor se divide en una corriente que comprende 245cb y HF y una corriente que comprende HCl y aire, opcionalmente en el que la corriente que comprende 245cb y HF se divide en una corriente rica en 245cb y una corriente rica en HF, opcionalmente (a) en donde la corriente rica en 245cb se somete a una etapa de lavado en la que el HF residual se elimina sustancialmente de la corriente rica en 245cb para producir una corriente rica en 245cb sustancialmente exenta de HF, y/o (b) en donde el HF de la corriente rica en HF se recircula hacia la deshidrocloración catalítica de la composición que comprende 243db y HF, preferentemente en donde la corriente rica en HF se divide en una corriente de HF y una corriente de sustancias orgánicas, en donde la corriente de HF se recircula hacia la deshidrocloración catalítica de la composición que comprende 243db y HF.
15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el 245cb se separa de cualesquiera fluorocarbonos adicionales presentes para producir un producto 245cb sustancialmente puro.
16. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la deshidrocloración catalítica se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 450 °C y a una presión de 0,1 a 30 bares manométricos, preferentemente a una temperatura de 250 a 380 °C y una presión de 1 a 20 bares manométricos, más preferentemente a una temperatura de 300 a 350 °C y una presión de 5 a 20 bares manométricos, opcionalmente en donde la deshidrocloración catalítica se lleva a cabo en presencia de catalizador a granel o soportado que comprenden carbón activo, un metal de valencia cero, un óxido de metal, un oxihaluro de metal, un haluro de metal, o mezclas de los anteriores, opcionalmente en donde el metal es un metal de transición, un metal alcalinotérreo o aluminio, preferentemente en donde el catalizador está basado en cromia, tal como un catalizador de cinc/cromia.
17. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la fluoración catalítica se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 450 °C y a una presión de 0,1 a 30 bares manométricos, preferentemente a una temperatura de 250 a 420 °C y una presión de 1 a 20 bares manométricos, más preferentemente a una temperatura de 300 a 380 °C y una presión de 5 a 20 bares manométricos, opcionalmente en donde la fluoración catalítica se lleva a cabo en presencia de catalizador a granel o soportado que comprenden carbón activo, un metal de valencia cero, un óxido de metal, un oxihaluro de metal, un haluro de metal, o mezclas de los anteriores, opcionalmente en donde el metal es un metal de transición, un metal alcalinotérreo o aluminio, preferentemente en donde el catalizador está basado en cromia, preferentemente un catalizador de cinc/cromia.
18. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el HF de la composición de producto del reactor se recircula al menos parcialmente a la deshidrocloración catalítica de la composición que comprende 243db y HF.
19. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la composición de producto del reactor contiene además 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf).
20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además alimentar el 245cb a un reactor de deshidrofluoración para producir un producto de deshidrofluoración que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) y HF, opcionalmente en donde el 245cb se deshidrofluora catalíticamente para dar 1234yf en fase gaseosa.

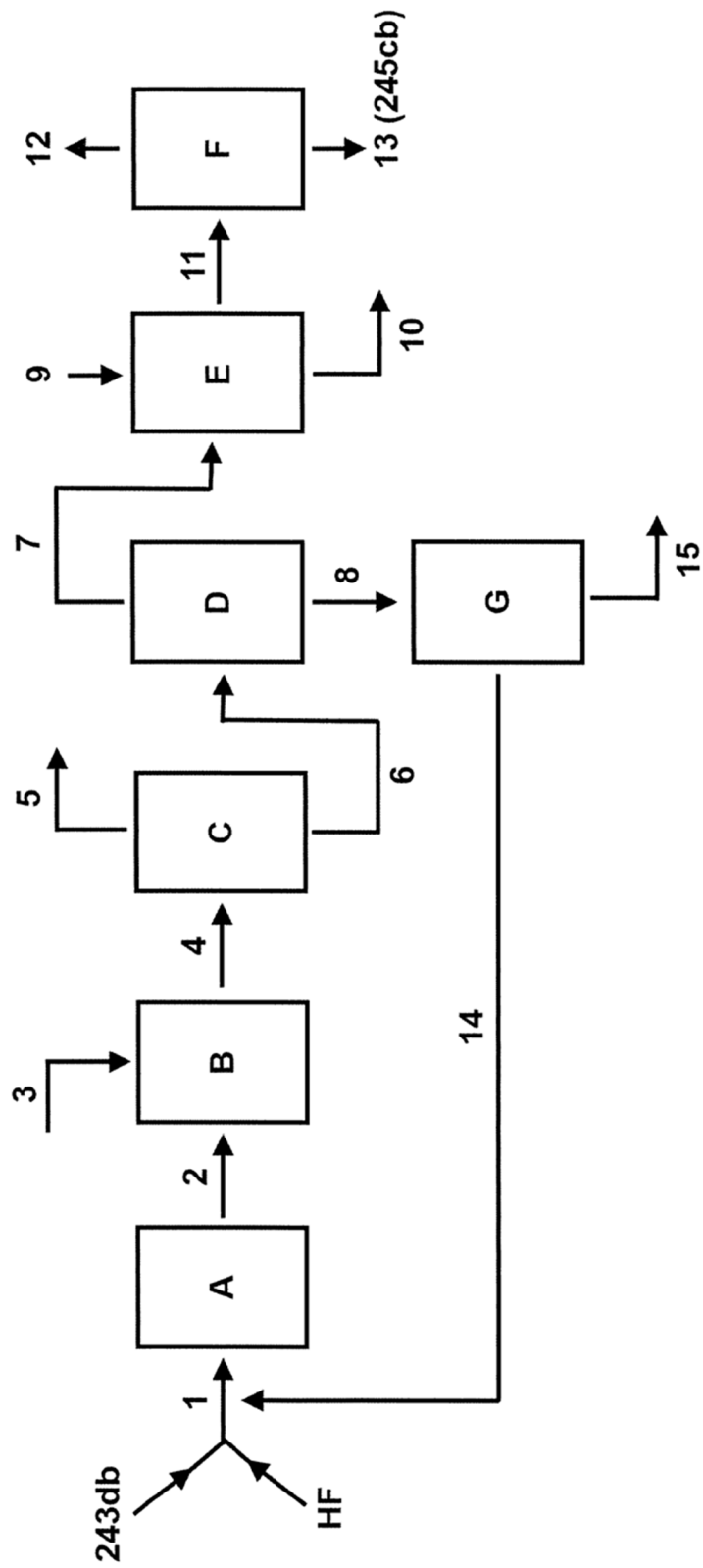


Figura 1

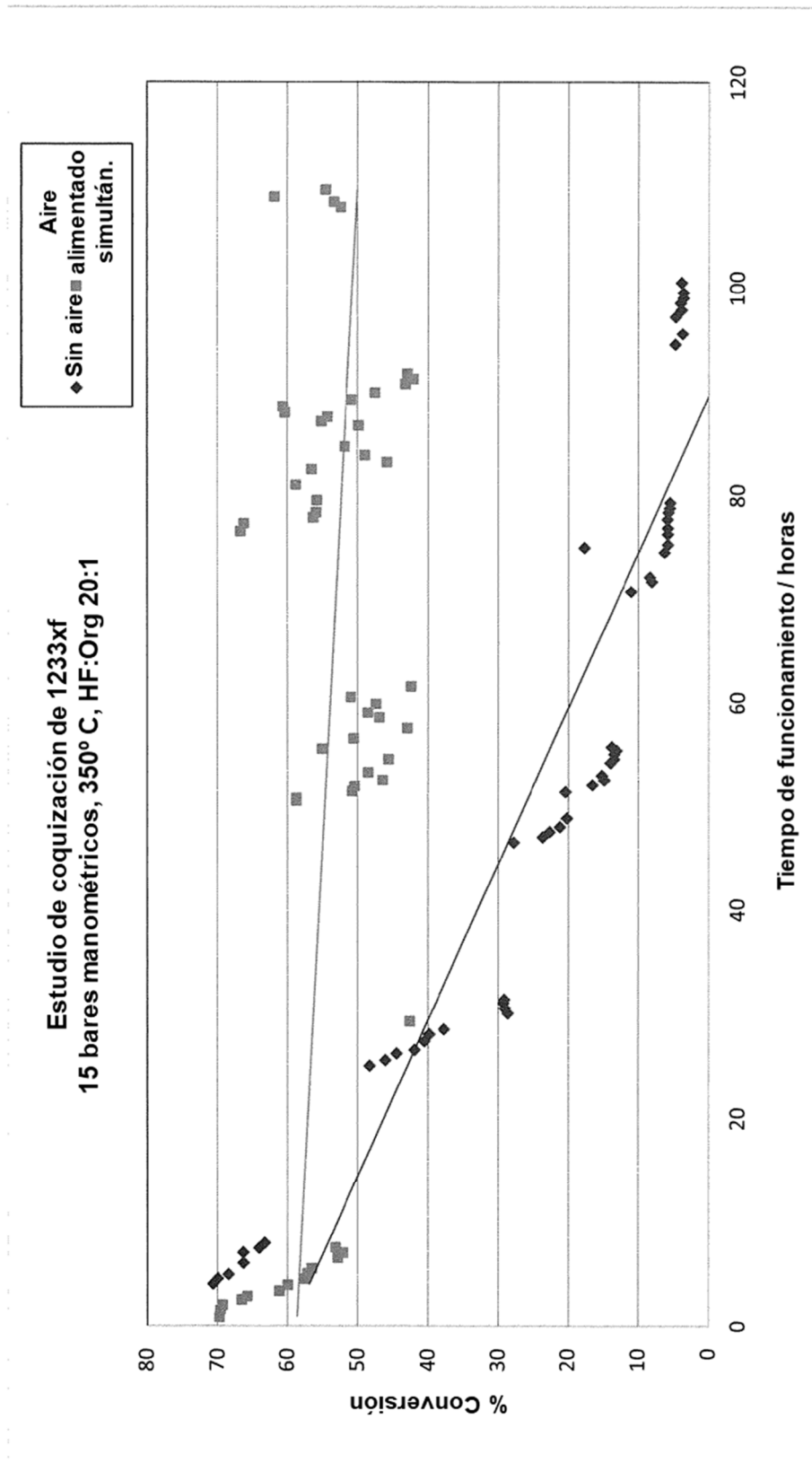


Figura 2