

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 784**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2010 E 16165721 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3072870**

54 Título: **Procedimiento de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno**

30 Prioridad:

23.07.2009 FR 0955139

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

19.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AVRIL, KARINE y
COLLIER, BERTRAND**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 794 784 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 de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno

La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos fluorados, en particular el compuesto fluorado 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.

- 5 Los hidrofluorocarbonos (HFC) y en particular las hidrofluoroolefinas, tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades de refrigerantes y fluidos transmisores de calor, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes de hinchamiento, gases dieléctricos, medio de polimerización o monómero, fluidos de soporte, agentes abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidades de producción de energía. A diferencia de los CFC y los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, las HFO no
10 contienen cloro y, por lo tanto, no representan ningún problema para la capa de ozono.

Se conocen varios procedimientos de fabricación del 1234yf.

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

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

Estas dos solicitudes mencionadas antes se dirigen por lo tanto a la producción de una mezcla que contiene una parte sustancial del producto HFO-1234ze.

- 20 El documento WO 2007/056194 describe la preparación de HFO-1234yf por deshidrofluoración del HFC-245eb, bien con hidróxido de potasio, típicamente una disolución acuosa como máximo al 50% en peso de KOH, bien en fase gaseosa en presencia de un catalizador, en especial de un catalizador a base de níquel, carbono o una combinación de estos.

- 25 El documento de Knunyants et al., *Journal of the USSR Academy of Sciences*, Chemistry Department, "Reactions of fluoro-olefins", report 13., "Catalytic hydrogenation of perfluoro-olefins", 1960, describe de forma separada varias reacciones químicas de compuestos fluorados. Este documento describe la hidrogenación sustancialmente cuantitativa del HFP sobre un catalizador de paladio soportado sobre alúmina, pasando la temperatura de 20°C a 50°C y manteniéndose después en este valor. Este documento describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) por paso a través de una suspensión de KOH en éter de dibutilo, para producir
30 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1 (HFO-1225ye) con un rendimiento de solo 60%. Este documento describe la hidrogenación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1 (HFO-1225ye) a 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) sobre un catalizador de paladio soportado sobre alúmina. Durante esta hidrogenación se produce también una reacción de hidrogenolisis, produciéndose una cantidad significativa de 1,1,1,2-tetrafluoropropano. Este documento describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) a 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) por
35 paso en una suspensión de KOH en polvo en éter de dibutilo con un rendimiento de solo 70%. Estas reacciones se describen independientemente unas de otras, incluso aunque se indica que es posible combinarlas para sintetizar una gama de derivados de etileno, propileno e isobutileno que contienen cantidades variables de flúor.

- 40 El documento US-P-5396000 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrofluoración catalítica del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1 (HFO-1225ye), seguido de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. La deshidrohalogenación del HFC-236ea a HFO-1225ye se lleva a cabo en fase gaseosa, enviándose el producto de la reacción, en un ejemplo, directamente al siguiente reactor en el que tiene lugar la hidrogenación del compuesto HFO-1225ye en el compuesto HFC-245eb. También se indica en este documento que el compuesto HFC-236ea se puede obtener por hidrogenación del hexafluoropropileno (HFP).

- 45 El documento US-P-5679875 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrofluoración catalítica del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) a 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1 (HFO-1225ye), seguido de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. Las reacciones se llevan a cabo en fase gaseosa. También se indica en este documento que el compuesto HFC-236ea se puede obtener por hidrogenación de hexafluoropropileno (HFP).

- 50 El documento WO 2008/030440 describe la preparación de HFO-1234yf a partir de HFO-1225ye haciendo reaccionar el HFO-1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador para dar el HFC-245eb, y después haciendo reaccionar el HFC-245eb con una disolución acuosa básica en presencia de un catalizador de transferencia de fase y un disolvente no acuoso, no alcohólico.

- 55 El documento WO 2008/075017 ilustra la reacción de deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) a 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFO-1225ye) a 150°C en presencia de una disolución acuosa al 50% en peso de KOH. En ausencia de un catalizador de transferencia de fase, la conversión al cabo de 3 horas y media es de

57,8% y la selectividad en HFO-1225ye es de 52,4% (ensayo 1). En presencia de un catalizador de transferencia de fase, esta conversión se alcanza al cabo de 2,5 horas solamente y la selectividad está prácticamente inalterada (ensayo 4). Como se indica en la tabla 2 de este documento para aumentar la selectividad en HFO-1225ye, es necesario usar un disolvente orgánico.

- 5 Se necesita un procedimiento de preparación de HFO-1234yf de alta pureza, a partir de un producto de partida que sea fácilmente accesible, y que conduzca al producto buscado con una selectividad elevada, preferiblemente un rendimiento elevado y ventajosamente una productividad elevada.

Los autores de la invención han observado que algunos subproductos generados en las diferentes etapas de un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf, en especial los que tienen un punto de ebullición cercano al del HFO-1234yf, se separan difícilmente del HFO-1234yf y necesitan condiciones muy severas que en general son caras.

Igualmente, la separación de algunos reactivos que no han reaccionado en las diferentes etapas o productos intermedios en el procedimiento se separan difícilmente del HFO-1234yf. A modo de ejemplo se puede citar el HFP.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf de alta pureza que no presenta los inconvenientes citados antes.

- 15 El procedimiento de preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, según la presente invención, comprende las siguientes etapas:

(i) hidrogenación en fase gaseosa del hexafluoropropileno al 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en presencia de una cantidad superior a la estequiométrica de hidrógeno y un catalizador en un reactor;

20 (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa precedente al 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o mediante una mezcla de agua e hidróxido de potasio;

(iii) hidrogenación en fase gaseosa del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa precedente al 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de una cantidad estequiométrica de hidrógeno y un catalizador en un reactor;

25 (iv) purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa precedente para obtener un flujo que comprende más de 98% en peso de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano,

(v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado al 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o mediante una mezcla de agua e hidróxido de potasio;

(vi) purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido en la etapa precedente.

El procedimiento según la presente invención puede comprender además una de las siguientes características:

- 30 - la(s) etapa(s) de hidrogenación (i) y/o (iii) se lleva(n) a cabo en un reactor adiabático mono o multietapa o en al menos dos reactores adiabáticos en serie;

- una parte del efluente gaseoso que procede de la etapa de hidrogenación (i) que comprende el HFC-236ea y el hidrógeno que no ha reaccionado se recircula a la etapa (i);

35 - el efluente gaseoso que procede de la etapa de hidrogenación (i) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno que no ha reaccionado no condensa y que una parte del HFC-236ea formado en la etapa (i) condensa;

- una parte del efluente gaseoso que procede de la etapa de hidrogenación (iii) que comprende el HFC-245eb y el hidrógeno que no ha reaccionado se recircula a la etapa (iii);

40 - el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno que no ha reaccionado no condensa y que una parte del HFC-245eb formado en la etapa (i) condensa;

- el hidróxido de potasio está presente en el medio de reacción de la etapa (ii) y/o (v) en una cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y ventajosamente comprendida entre 55 y 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH;

45 - una etapa de tratamiento del fluoruro de potasio coproducido en la etapa de deshidrofluoración (ii) y/o (v) con hidróxido de calcio;

- una etapa de purificación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa de deshidrofluoración (ii);

- la etapa (vi) forma un flujo que comprende más de 99,8% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno;

- los compuestos que se van a eliminar se seleccionan entre el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

5 Se describe también una composición que comprende más de 99,5% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, preferiblemente más de 99,8% en peso. La composición se puede obtener por el procedimiento según la presente invención. La composición puede comprender menos de 0,5% en peso de impurezas ligeras y de impurezas pesadas. Las impurezas ligeras pueden comprender trifluoropropino. Las impurezas pesadas pueden comprender 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

La pureza del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido según el procedimiento de la presente invención preferiblemente es superior a 99,5% en peso y ventajosamente superior a 99,8% en peso.

10 La etapa de purificación (iv) tiene por objetivo purificar el flujo que comprende el HFC-245eb que proviene de la etapa de hidrogenación (iii) con el fin de obtener el HFC-245eb, de pureza preferiblemente superior a 98% en peso, destinado a la etapa de deshidrofluoración (v).

15 Esta etapa de purificación consiste, preferiblemente, en eliminar compuestos que tienen una temperatura de ebullición cercana (más o menos de 10°C) a la del HFO-1234yf, o en eliminar los precursores de dichos compuestos, que tienen una temperatura de ebullición al menos 20°C inferior, incluso al menos 10°C inferior con respecto a la del HFC-245eb.

Los compuestos que se van a eliminar en la etapa de purificación (iv) se seleccionan, preferiblemente, entre el hexafluoropropeno, ciclohexafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (isómeros Z y E), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc), 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143) y 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano.

20 Los compuestos que se van a eliminar en la etapa de purificación (iv) se seleccionan ventajosamente entre el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (isómeros Z y E), 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225zc) y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a).

25 El procedimiento, según la presente invención, se puede llevar a cabo en forma discontinua, semicontinua o continua. Preferiblemente, el procedimiento según la presente invención se lleva a cabo en modo continuo y el flujo que proviene de la etapa precedente se envía directamente a la siguiente etapa, después de purificación opcional. Se obtiene así un procedimiento económico de preparación del compuesto HFO-1234yf con pureza alta, estando el producto de partida, HFP, disponible fácilmente en el mercado, con coste bajo.

Etapa de hidrogenación (i)

30 La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia de una relación molar de H₂/HFP comprendida entre 1,1 y 40, preferiblemente comprendida entre 2 y 15.

La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar absolutos y preferiblemente entre 1 y 5 bar absolutos.

35 Como catalizadores que se pueden usar en la etapa de hidrogenación, se pueden citar en especial los catalizadores de un metal del grupo VIII o renio, opcionalmente soportado, por ejemplo, sobre carbono, carburo de silicio, alúmina, fluoruro de aluminio.

Como metal, se puede usar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o alúmina. También se puede asociar este metal con otro metal como la plata, cobre, oro, telurio, cinc, cromo, molibdeno y talio.

El catalizador puede estar presente en cualquier forma adecuada, extruidos, gránulos o perlas.

40 Preferiblemente, se usa un catalizador que comprende entre 0,05 y 10% en peso y ventajosamente entre 0,1 y 5% en peso de paladio soportado sobre alúmina o carbono.

La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones tales que la temperatura a la entrada del reactor está comprendida entre 30 y 200°C, preferiblemente entre 30 y 100°C y la de la salida del reactor está comprendida entre 50 y 250°C, preferiblemente entre 80 y 150°C.

45 El tiempo de contacto (relación entre el volumen de catalizador y el flujo gaseoso total en las condiciones normales de temperatura y presión) preferiblemente está comprendido entre 0,2 y 10 segundos y ventajosamente entre 1 y 5 segundos.

Esta etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en un reactor adiabático, opcionalmente multietapa o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

50 La etapa de hidrogenación del HFP es sustancialmente cuantitativa.

Preferiblemente, una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) que comprende el HFC-236ea y el hidrógeno que no ha reaccionado se recircula a la etapa (i).

5 Ventajosamente, el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno que no ha reaccionado no condensa y que una parte del HFC-236ea formado en la etapa (i) condensa.

Preferiblemente, la etapa de condensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar absolutos, ventajosamente entre 1 y 5 bar absolutos.

Preferiblemente, la etapa de condensación se lleva a cabo en condiciones tales que entre 1 y 30% del HFC-236ea a la salida de la etapa (i) ha condensado y ventajosamente entre 2 y 10% ha condensado.

10 La fracción no condensada a continuación se recircula a la etapa de hidrogenación (i) después de un calentamiento opcional.

Etapa de deshidrofluoración (ii)

15 El HFC-236ea formado en la etapa (i), después de condensación y vaporización opcionales, se somete a continuación a una etapa de deshidrofluoración, preferiblemente mediante hidróxido de potasio y ventajosamente se lleva a cabo en un reactor agitado. El hidróxido de potasio preferiblemente está presente en el medio de reacción en una cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y ventajosamente comprendida entre 55 y 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH.

20 El medio de reacción acuoso de la etapa de deshidrofluoración, que comprende KOH, se mantiene preferiblemente a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, ventajosamente comprendida entre 125 y 180°C. Una temperatura del medio de reacción particularmente preferida está comprendida entre 145 y 165°C.

La etapa de deshidrofluoración mediante el KOH se puede llevar a cabo a una presión de 0,5 a 20 bar pero se prefiere trabajar a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bar absolutos y más ventajosamente entre 1,1 y 2,5 bar absolutos.

Durante la etapa de deshidrofluoración mediante el KOH, se forma fluoruro de potasio.

25 El procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa de tratamiento durante la cual el fluoruro de potasio coproducido en la etapa de deshidrofluoración se pone en contacto con hidróxido de calcio en un medio de reacción acuoso a una temperatura preferiblemente comprendida entre 50 y 150°C y ventajosamente comprendida entre 70 y 120°C y más ventajosamente entre 70 y 100°C.

30 Esta etapa de tratamiento se lleva a cabo preferiblemente introduciendo hidróxido de calcio en un reactor que contiene una parte del medio de reacción, que proviene de la etapa de deshidrofluoración, que comprende fluoruro de potasio, hidróxido de potasio y agua, después de dilución opcional.

El fluoruro de potasio está presente preferiblemente entre 4 y 45% en peso y ventajosamente 7 y 20% en peso con respecto al medio de reacción que proviene de la etapa de deshidrofluoración.

35 El medio de reacción del tratamiento comprende preferiblemente entre 4 y 50% en peso de hidróxido de potasio y ventajosamente entre 10 y 35% en peso de hidróxido de potasio con respecto al peso total de hidróxido de potasio y agua en el medio.

La etapa de tratamiento con hidróxido de calcio permite regenerar hidróxido de potasio que se puede recircular a la etapa de deshidrofluoración y obtener fluoruro de calcio de calidad comercial aprovechable después de separación, por ejemplo, por filtración y decantación.

40 Se obtiene fluoruro de calcio de tamaño medio comprendido entre 20 y 35 µm (tamaño medio a 50% en peso de la distribución granulométrica) en las condiciones preferidas de esta etapa de tratamiento.

La etapa de tratamiento con hidróxido de calcio se puede llevar a cabo en cualquier tipo de reactor conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, un reactor agitado.

Etapa de hidrogenación (iii)

45 El HFO-1225ye obtenido en la etapa (ii), opcionalmente después de purificación, se somete a una etapa de hidrogenación en presencia de un catalizador.

La purificación del HFO-1225ye puede comprender una destilación doble con eliminación de las impurezas ligeras en la primera y eliminación de las impurezas pesadas en la segunda destilación.

La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia de una relación molar de H₂/HFO-1225ye comprendida entre 1,1 y 40, preferiblemente comprendida entre 2 y 15.

La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar absolutos y preferiblemente entre 1 y 5 bar absolutos.

5 Como catalizadores que se pueden usar en la etapa de hidrogenación, se pueden citar en especial los catalizadores de un metal del grupo VIII o renio, opcionalmente soportado, por ejemplo, sobre carbono, carburo de silicio, alúmina, fluoruro de aluminio.

Como metal, se puede usar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o alúmina. También se puede asociar este metal con otro metal como la plata, cobre, oro, telurio, cinc, cromo, molibdeno y talio.

El catalizador puede estar presente en cualquier forma adecuada, extruidos, gránulos o perlas.

10 Preferiblemente, se usa un catalizador que comprende entre 0,05 y 10% en peso y ventajosamente entre 0,1 y 5% en peso de paladio soportado sobre alúmina o carbono.

La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en condiciones tales que la temperatura a la entrada del reactor está comprendida entre 50 y 200°C, preferiblemente entre 80 y 140°C y la de la salida del reactor está comprendida entre 80 y 250°C, preferiblemente entre 110 y 160°C.

15 El tiempo de contacto (relación entre el volumen del catalizador y el flujo gaseoso total en condiciones normales de temperatura y presión) preferiblemente está comprendido entre 0,2 y 10 segundos y ventajosamente entre 1 y 5 segundos.

Esta etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en un reactor adiabático, opcionalmente multietapa o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

20 La etapa de hidrogenación del HFO-1225ye es sustancialmente cuantitativa.

Preferiblemente, una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) que comprende el HFC-245eb y el hidrógeno que no ha reaccionado se recircula a la etapa (iii).

25 Ventajosamente, el efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (iii) se somete a una etapa de condensación en condiciones tales que el hidrógeno que no ha reaccionado no condensa y que una parte del HFC-245eb formado en la etapa (iii) condensa.

Preferiblemente, la etapa de condensación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 50°C y a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar absolutos, ventajosamente entre 1 y 5 bar absolutos.

Preferiblemente, la etapa de condensación se lleva a cabo en condiciones tales que entre 1 y 30% del HFC-245eb a la salida de la etapa (iii) ha condensado y ventajosamente entre 2 y 10% ha condensado.

30 La fracción no condensada a continuación se recircula a la etapa de hidrogenación (iii) después de calentamiento opcional.

Etapa de purificación (iv)

35 El HFC-245eb obtenido en la etapa de hidrogenación (iii), después de condensación opcional, se somete a una etapa de purificación con el fin de obtener el HFC-245eb, de pureza preferiblemente superior a 98% en peso, destinado a la etapa de deshidrofluoración (v).

Esta etapa de purificación consiste, preferiblemente, en eliminar compuestos que tienen una temperatura de ebullición cercana a la del HFO-1234yf, o precursores de dichos compuestos, que tienen una temperatura de ebullición al menos 20°C inferior, incluso al menos 10°C inferior con respecto a la del HFC-245eb.

40 Estos compuestos pueden ser subproductos de diferentes etapas del procedimiento, reactivos que no han reaccionado de diferentes etapas y/o compuestos intermedios del procedimiento.

Esta etapa de purificación comprende preferiblemente al menos una etapa de destilación clásica llevada a cabo a una presión comprendida entre 1 y 20 bar absolutos y ventajosamente entre 5 y 10 bar absolutos.

Etapa de deshidrofluoración (v)

45 El HFC-245eb formado en la etapa (iv), de pureza preferiblemente superior a 98% en peso, se somete a continuación a una etapa de deshidrofluoración, preferiblemente mediante hidróxido de potasio y ventajosamente se lleva a cabo en un reactor agitado. El hidróxido de potasio preferiblemente está presente en el medio de reacción en una cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y ventajosamente comprendida entre 55 y 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH.

El medio de reacción acuoso, que comprende KOH, de la etapa de deshidrofluoración se mantiene preferiblemente a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, ventajosamente comprendida entre 125 y 180°C. Una temperatura del medio de reacción particularmente preferida está comprendida entre 145 y 165°C.

5 La etapa de deshidrofluoración se puede llevar a cabo a una presión de 0,5 a 20 bar pero se prefiere trabajar a una presión comprendida entre 0,5 y 5 bar absolutos y más ventajosamente entre 1,1 y 2,5 bar absolutos.

Durante la etapa de deshidrofluoración mediante el KOH, se forma fluoruro de potasio.

10 El procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa de tratamiento durante la cual el fluoruro de potasio coproducido en la etapa de deshidrofluoración se pone en contacto con hidróxido de calcio en un medio de reacción acuoso a una temperatura preferiblemente comprendida entre 50 y 150°C y ventajosamente comprendida entre 70 y 120°C y más ventajosamente entre 70 y 100°C.

Esta etapa de tratamiento se lleva a cabo preferiblemente introduciendo hidróxido de calcio en un reactor que contiene una parte del medio de reacción, que proviene de la etapa de deshidrofluoración, que comprende fluoruro de potasio, hidróxido de potasio y agua, después de dilución opcional.

15 El fluoruro de potasio está presente preferiblemente entre 4 y 45% en peso y ventajosamente 7 y 20% en peso con respecto al medio de reacción que proviene de la etapa de deshidrofluoración.

El medio de reacción del tratamiento comprende preferiblemente entre 4 y 50% en peso de hidróxido de potasio y ventajosamente entre 10 y 35% en peso de hidróxido de potasio con respecto al peso total de hidróxido de potasio y agua en el medio.

20 La etapa de tratamiento con hidróxido de calcio permite regenerar hidróxido de potasio que se puede recircular a la etapa de deshidrofluoración y obtener fluoruro de calcio de calidad comercial aprovechable después de separación, por ejemplo, filtración y decantación.

Se obtiene fluoruro de calcio de tamaño medio comprendido entre 20 y 35 μm (tamaño medio a 50% en peso de la distribución granulométrica) en las condiciones preferidas de esta etapa de tratamiento.

25 La etapa de tratamiento con hidróxido de calcio se puede llevar a cabo en cualquier tipo de reactor conocido para el experto en la técnica, por ejemplo, un reactor agitado.

Etapa de purificación (vi)

El flujo gaseoso procedente de la etapa de deshidrofluoración (v) que comprende el HFO-1234yf, HFC-245eb que no ha reaccionado y subproductos se somete a una etapa de purificación para obtener el HFO-1234yf que tiene una pureza de al menos 99,5% en peso, preferiblemente de al menos 99,8% en peso.

30 La purificación comprende preferiblemente una primera etapa de destilación para separar las impurezas ligeras, en especial el trifluoropropino y una segunda etapa de destilación para separar el HFO-1234yf de las impurezas pesadas, en especial el HFC-245eb.

35 Según una realización (Figura 1) particularmente preferida de la invención, (i) se hace reaccionar de forma continua el hexafluoropropileno (1) con hidrógeno (2) en fase gaseosa en una cantidad superior a la estequiométrica, en un reactor adiabático (100), en presencia de un catalizador para dar el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y se recircula una parte (13) del efluente gaseoso procedente de esta reacción; (ii) se hace reaccionar la parte no recirculada (3) del efluente procedente de la etapa (i), que comprende el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, con hidróxido de potasio (4) presente en un medio de reacción acuoso (200), en una cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y preferiblemente comprendida entre 55 y 70% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH del medio de
40 reacción, mantenida a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C para dar el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 y fluoruro de potasio; (iii) se hace reaccionar el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (6) obtenido en la etapa (ii) con hidrógeno (2) en fase gaseosa en una cantidad superior a la estequiométrica, en un reactor adiabático (300), en presencia de un catalizador para dar el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y se recircula una parte (14) del efluente gaseoso procedente de esta reacción; (iv) se somete la
45 parte no recirculada (7) del efluente procedente de la etapa (iii), que comprende el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, a una etapa de purificación (400) para eliminar las impurezas (8) y obtener así el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, de pureza preferiblemente superior a 98% en peso; (v) se hace reaccionar el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido después de purificación de la etapa (iv) con hidróxido de potasio (4) presente en un medio de reacción acuoso (500), en una cantidad comprendida entre 20 y 75% en peso y preferiblemente comprendida entre 55 y 70% en peso con
50 respecto al peso de la mezcla de agua y KOH del medio de reacción, mantenida a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C para dar el 2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 y fluoruro de potasio y (vi) el flujo gaseoso (9) procedente de la etapa de deshidrofluoración (v) que comprende el HFO-1234yf, el HFC-245eb que no ha reaccionado y los subproductos se somete a una etapa de purificación (600) para obtener el HFO-1234yf (12) que tiene una pureza superior a 99,5 % en peso, preferiblemente superior a 99,8% en peso. Los
55 subproductos ligeros (10) separados del HFO-1234yf se pueden someter a un tratamiento y el HFC-245eb que no ha

reaccionado (11) se puede recircular a (500).

La purificación de la etapa (iv) comprende preferiblemente una destilación clásica a una presión comprendida entre 1 y 20 bar absolutos.

5 El fluoruro de potasio (5) formado en la etapa (ii) y (v) se puede someter a un tratamiento con hidróxido de calcio, en las condiciones descritas antes, para regenerar hidróxido de potasio y formar fluoruro de calcio.

El HFO-1225e obtenido en la etapa (ii) se puede someter a una etapa de purificación (700), preferiblemente a una destilación doble, antes de la reacción de hidrogenación de la etapa (iii).

El efluente gaseoso procedente de la etapa de hidrogenación (i) y/o (iii) se puede condensar parcialmente, la parte no condensada que comprende la totalidad del hidrógeno que no ha reaccionado se recircula.

10 Las etapas de hidrogenación (i) y (iii) se pueden llevar a cabo en las condiciones descritas antes.

Según una realización 1, el procedimiento de preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno comprende las siguientes etapas:

(i) hidrogenación en fase gaseosa del hexafluoropropileno a 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en presencia de una cantidad estequiométrica de hidrógeno y un catalizador en un reactor;

15 (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa precedente al 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o mediante una mezcla de agua e hidróxido de potasio;

20 (iii) hidrogenación en fase gaseosa del 1,2,3,3,3- pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa precedente al 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de una cantidad superior a la estequiométrica de hidrógeno y un catalizador en un reactor;

(iv) purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa precedente

(v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado al 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o mediante una mezcla de agua e hidróxido de potasio;

(vi) purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido en la etapa precedente.

25 Realización 2 en la que el procedimiento según la realización 1 se caracteriza por la purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en (iv) que comprende una etapa de destilación a una presión comprendida entre 1 y 20 bar absolutos.

30 Realización 3 en la que el procedimiento según la realización 1 o 2 se caracteriza por que los compuestos que se van a eliminar en la etapa (iv) tienen una temperatura de ebulición de al menos 20°C inferior, incluso de al menos 10°C inferior con respecto a la del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

Realización 4 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 3, se caracteriza por que el hidróxido de potasio representa entre 55 y 75% en peso de la mezcla de agua-hidróxido de potasio de la etapa (ii) y/o (v).

35 Realización 5 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en la que la etapa (ii) y/o la etapa (v) se lleva o llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C.

Realización 6 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5 se caracteriza por que el flujo procedente de la etapa (ii) se somete a una etapa de purificación antes de ser enviado a la etapa (iii).

40 Realización 7 en la que el procedimiento según la realización 6 se caracteriza por que la purificación comprende una destilación doble.

Realización 8 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 7 se caracteriza porque se lleva a cabo de modo continuo.

45 Realización 9 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 8 se caracteriza por que la etapa (i) y/o la etapa (iii) se lleva o llevan a cabo en un reactor adiabático, opcionalmente multietapa o en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

Realización 10 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 9 se caracteriza por que una parte del efluente gaseoso procedente de la etapa (i) y/o (iii) se recircula.

Realización 11 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 10 se caracteriza por que el

efluente gaseoso procedente de la etapa (i) y/o (iii) se somete o someten a una etapa de condensación parcial.

Realización 12 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 11 se caracteriza porque comprende una etapa de tratamiento del fluoruro de potasio, coproducido en la etapa de deshidrofluoración (ii) y (v), con hidróxido de calcio.

- 5 Realización 13 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 12 se caracteriza por que el catalizador de la etapa (i) y/o la etapa (iii) comprende entre 0,05 y 10% en peso y preferiblemente, entre 0,1 y 5% en peso de paladio soportado sobre alúmina o carbono.

Realización 14 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 13 se caracteriza por que la etapa (i) se lleva a cabo a una temperatura a la entrada del reactor comprendida entre 30 y 100°C.

- 10 Realización 15 en la que el procedimiento según una cualquiera de las realizaciones 1 a 14 se caracteriza por que la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura a la entrada del reactor comprendida entre 80 y 140°C.

Realización 16, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de pureza superior a 99,5 % en peso, preferiblemente superior a 99,8% en peso.

Parte experimental

- 15 Se destila en una columna, de 40 platos teóricos, una mezcla que comprende 1 g de hexafluoropropeno, 1 g de ciclohexafluoropropeno, 1 g de HFO-1234yf, 0,2 g de HFC-134a, 1 g de HFO-1243zf, 0,1 g de HFO-1225zc, 10 g de HFO-1225ye (Z o E), 40 g de HFC-254eb, 0,01 g de HFC-143, 1 g de HFC-236ea 0,5 g de ácido fluorhídrico y 944,19 g de HFC-245eb.

- 20 La destilación se lleva a cabo a 6 bar absolutos, con una temperatura en la parte inferior de la columna de aproximadamente 80°C y una temperatura en la cabeza de 50°C.

Al final de la destilación, se analiza el fondo de la columna y se encuentran 0,001 g de HFC-143, 0,094 g de HFC-236ea y 938 g de HFC-245eb. Los otros compuestos se han eliminado en la cabeza de la columna.

- 25 El HFC-245eb destilado a continuación se somete a una etapa de deshidrofluoración en un reactor agitado en presencia de una mezcla de agua e hidróxido de potasio. La mezcla se mantiene a 150°C y el KOH en la mezcla representa 65% en peso con respecto al peso total del agua/KOH.

El HFO-1234yf formado se condensa y después se somete a una destilación en una columna mantenida en un primer tiempo a una presión de 13 bar y una temperatura en la parte inferior de 60°C, para separar el trifluoropropino y después a una presión de 11 bar y una temperatura en la cabeza de 50°C para obtener en la cabeza el HFO-1234yf con una pureza superior a 99,9% en peso.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende las siguientes etapas:
 - (i) hidrogenación en fase gaseosa del hexafluoropropileno al 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en presencia de una cantidad superior a la estequiométrica de hidrógeno y un catalizador en un reactor;
 - 5 (ii) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano obtenido en la etapa precedente al 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o mediante una mezcla de agua e hidróxido de potasio;
 - (iii) hidrogenación en fase gaseosa del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 obtenido en la etapa precedente al 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de una cantidad superior a la estequiométrica de hidrógeno y un catalizador en un reactor;
 - 10 (iv) purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano obtenido en la etapa precedente para obtener un flujo que comprende más de 98% en peso de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano,
 - (v) deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano purificado al 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno en presencia de un catalizador de deshidrofluoración o mediante una mezcla de agua e hidróxido de potasio;
 - 15 (vi) purificación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno obtenido en la etapa precedente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la purificación del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en (iv) comprende una etapa de destilación a una presión comprendida entre 1 y 20 bar absolutos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los compuestos que se van a eliminar en la etapa (iv) tienen una temperatura de ebullición de al menos 20°C inferior, incluso de al menos 10°C inferior con respecto a la del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación precedente caracterizado por que los compuestos que se van a eliminar se seleccionan entre el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2-tetrafluoroetano.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que el hidróxido de potasio representa entre 20 y 75% en peso de la mezcla de agua-hidróxido de potasio de la etapa (ii) y/o (v).
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (ii) y/o la etapa (v) se lleva o llevan a cabo a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C, preferiblemente comprendida entre 145 y 165°C.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el efluente gaseoso procedente de la etapa (i) y/o (iii) se somete o someten a una etapa de condensación parcial.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador de la etapa (i) y/o la etapa (iii) comprende entre 0,05 y 10% en peso y preferiblemente, entre 0,1 y 5% en peso de paladio soportado sobre alúmina o carbono.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que la etapa (iii) se lleva a cabo a una temperatura en la entrada del reactor comprendida entre 80 y 140°C.
- 35 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que la etapa (vi) forma un flujo que comprende más de 99,8% en peso de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

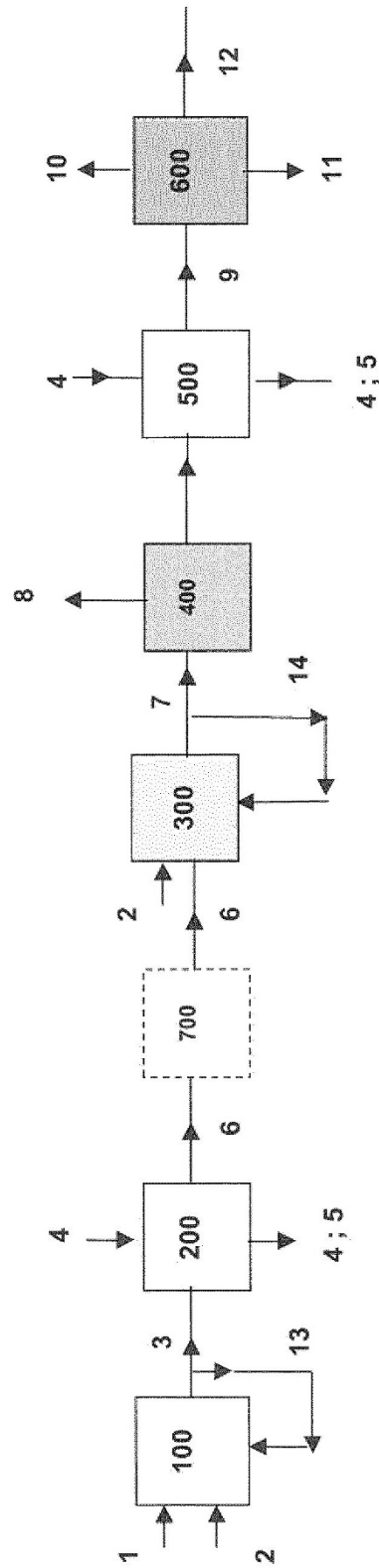


Figura 1