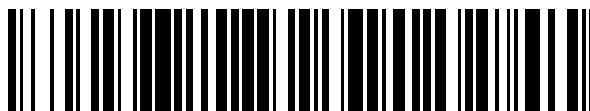


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 355 541**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/23** (2006.01)

**C07C 17/354** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2009 E 09155177 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **25.05.2022 EP 2100867**

54 Título: **Proceso de co-producción de HFC-1225ye y HFC-1234yf por reacciones de 4 pasos**

30 Prioridad:

**14.03.2008 US 36526 P**

**11.03.2009 US 402372**

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

**15.09.2022**

73 Titular/es:

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

**115 Tabor Road**

**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**CHIU, YUON;**

**COTTRELL, STEPHEN, A.;**

**TUNG, HSUEHSUNG;**

**KOPKALLI, HALUK y**

**CERRI, GUSTAVO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 355 541 T5

**DESCRIPCIÓN**

Proceso de co-producción de HFC-1225ye y HFC-1234yf por reacciones de 4 pasos

**REFERENCIAS CRUZADAS A SOLICITUDES RELACIONADAS**

5 Esta solicitud se refiere a y reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Provisional US No. 61/036.526, presentada el 14 de marzo de 2008, que se incorpora en esta memoria por referencia. Se incorporan también por referencia las Solicitudes de Patente US núms. 11/588,465 y 11/588,671, las dos cuales fueron presentadas el 27 de octubre de 2006.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

10 Las olefinas fluoradas, como clase, tienen muchos y diversos usos, incluyendo los usos como compuestos intermedios y monómeros, fluidos refrigerantes, agentes de soplado, propelentes y disolventes.

15 Se conocen varios métodos para preparación de olefinas fluoradas (WO-4-2007/117391). Por ejemplo, la Patente U.S. No. 5.679.875 describe métodos para fabricación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano; la Patente U.S. No. 6.031.141 describe un proceso catalítico que utiliza catalizadores que contienen cromo para la deshidrofluoración de hidrofluorocarbonos a fluoroolefinas; la Patente U.S. No. 5.396.000 describe un proceso para producción de CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F que utiliza deshidrohalogenación catalítica en fase vapor para producir CF<sub>3</sub>CF=CHF y HF, seguido por hidrogenación catalítica en fase vapor de CF<sub>3</sub>CF=CHF en presencia de HF; la Patente U.S. No. 6.548.719 describe un proceso para producción de fluoroolefinas por deshidrohalogenación de un hidrofluorocarbono en presencia de un catalizador de transferencia de fase; la publicación U.S. No. 2006/0106263 describe la producción y purificación de compuestos hidrofluoroolefínicos; y WO 98/33755 describe un proceso catalítico para la deshidrofluoración de hexafluoropropanos a pentafluoropropenos.

20 Los Solicitantes han llegado también a la conclusión de que 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) y 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) son útiles cada uno en diversas aplicaciones, y en cierta aplicación, uno de los compuestos podría verse favorecido con respecto al otro. Por ejemplo, HFO-1234yf es más preferido que HFO-1225ye para ciertas aplicaciones de fluidos refrigerantes y agentes de soplado.

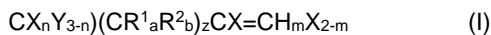
25 Los Solicitantes han desarrollado previamente un proceso para producción de HFO-1234yf que implica hidrogenación de HFO-1225ye para producir 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) y utilización posterior del HFC-245eb como sustancia reaccionante en una reacción de deshidrofluoración para producir HFO-1234ye. Los Solicitantes han desarrollado también previamente un proceso para producción de HFO-1225ye que implica hidrogenar en primer lugar hexafluoropropileno (HFP) para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y utilización subsiguiente del HFC-236ea como sustancia reaccionante en una reacción de deshidrogenación para producir HFO-1225ye. Para producir comercialmente estos dos productos de acuerdo con estos procesos de la técnica anterior, una instalación de fabricación requeriría un mínimo de cuatro operaciones unitarias separadas para cada producto, a saber, hidrogenación del material de partida, separación del compuesto intermedio deseado, deshidrofluoración del compuesto intermedio para producir el producto deseado, seguido por otra separación para aislar el producto deseado. Los Solicitantes han llegado a la conclusión de que se requeriría una inversión económica sustancial para desarrollar una instalación comercial de este tipo. Como resultado, podría ser económicamente prohibitivo construir una instalación de proceso para producir cada una de estas olefinas fluoradas deseables de acuerdo con los procesos de la técnica anterior.

40 Teniendo en cuenta el reconocimiento por los Solicitantes de los problemas arriba indicados y las características de los procesos anteriores, los Solicitantes han desarrollado procesos mejorados que son capaces de conseguir una ventaja económica sustancial en coste de capital, así como flexibilidad y ventaja sustanciales en la operación actual para maximizar la eficiencia y la producción de una gama de olefinas fluoradas.

**SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

En un aspecto, se proporciona un método para producir al menos una olefina fluorada que comprende:

45 a. hidrogenar una corriente de material de partida que comprende al menos un alqueno según la fórmula (I):



poniendo en contacto dicho material de partida con un agente reductor para producir una corriente de producto intermedio que comprende al menos un alquino según la Fórmula (II):



50 donde:

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

cada R<sup>1</sup> es independientemente H, Cl, F, I o Br o radical metilo o etilo insustituido o sustituido con halógeno;

cada R<sup>2</sup> es independientemente H, Cl, F, I o Br o radical metilo o etilo insustituido o sustituido con halógeno;

n es 1, 2 o 3;

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

5 m es 0, 1 o 2; y

z es 0, 1, 2 o 3;

10 b. separar dicha corriente de producto intermedio en una pluralidad de corrientes, dicha pluralidad de corrientes de producto intermedios que comprenden dos o más corrientes seleccionadas del grupo que consiste en una primera corriente rica en el menos un primer alcano según la Fórmula II, una segunda corriente rica en al menos un segundo alcano según la Fórmula II y una corriente reciclada de alcano;

someter a deshidrofluoración al menos una parte de dicha pluralidad de corrientes de proceso intermedio de etapa (b) para producir una corriente de producto de alqueno que comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y al menos un alqueno adicional que tiene un menor grado de sustitución de flúor en comparación con el grado de fluoración del compuesto de fórmula (I);

15 d. separar al menos una parte de dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno a partir de dicha corriente de producto de alqueno para producir una corriente rica reciclada en 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y una corriente de producto final en dicho alqueno adicional; y

e. introducir dicha corriente reciclada en dicha etapa (a), en donde al menos una parte de dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno se hidrogena para formar una parte de dicha corriente de producto intermedio;

20 en donde dicha corriente de material de partida comprende hexafluoropropileno y dicho alqueno adicional es 1,1,1,2-tetrafluoropropeno.

En otro aspecto, se proporciona un sistema para producir al menos una olefina fluorada que comprende:

a. un reactor dehidrogenación

25 b. una corriente de alimentación de material de partida conectado a dicho reactor de hidrogenación, en donde dicha corriente de alimentación de material de partida comprende hexafluoropropileno;

c. uno o más corrientes intermedias fluidamente conectada a dicho reactor de hidrogenación;

d. un primer separador fluidamente conectada a dicho uno o más corrientes intermedias;

e. una pluralidad de corrientes de separador posterior fluidamente conectada a dicho primer separador;

30 f. opcionalmente, una primera corriente reciclada fluidamente conectada al primer separador y a dicho reactor de hidrogenación;

g. un reactor de deshidrohalogenación fluidamente conectada a al menos una de dichas corrientes de separador posterior.

h. una corriente de producto fluidamente conectada a dicho reactor de deshidrohalogenación;

i. un segundo separador conectado fluidamente conectado a dicha corriente de producto;

35 j. una segunda de corriente reciclada fluidamente conectada a dicho segundo separador y a dicho reactor de hidrogenación; y

k. una corriente de producto final fluidamente conectada a dicho segundo separador,

en donde dicha corriente de producto final es rica en 1,1,1,2-tetrafluoropropeno y dicha segunda corriente reciclada comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.

40 Los Solicitantes han encontrado que tanto HFO-1225ye como HFO-1234yf pueden producirse en una sola instalación que tiene cuatro operaciones unitarias. La presente invención, en parte, es el reconocimiento de que la hidrogenación de HFP con hidrógeno produce tanto HFC-236ea como HFC-245eb. (Se cree que el HFC-245eb se forma por la reacción de HFC-236ea con H<sub>2</sub>.) Al igual que HFC-236ea, HFC-245eb puede someterse subsiguientemente a deshidrofluoración para producir un producto deseable. En particular, HFC-236ea puede someterse a deshidrofluoración para producir HFO-1225ye y HFC-245eb puede someterse a deshidrofluoración para producir HFO-1234yf. Así, pueden producirse tanto HFO-1225ye como HFO-1234yf utilizando un solo conjunto de

cuatro operaciones unitarias: hidrogenación del material de partida, separación del compuesto intermedio deseado, deshidrofluoración del compuesto intermedio para producir el producto deseado, seguido por otra separación para aislar el producto deseado. Por ejemplo, en un sistema preferido, se hacen reaccionar HFP y H<sub>2</sub> en un reactor de hidrogenación para formar una corriente de producto intermedio que comprende HFC-236ea y/o HFC-245eb. Las concentraciones relativas de HFC-236ea y HFC-245eb dependen de las condiciones de reacción en el reactor de hidrogenación, tales como presión, temperatura, y concentración relativa de las sustancias reaccionantes en el reactor. Si el producto final deseable es HFO-1225ye, entonces las soluciones de procesamiento favorecen preferiblemente la producción de HFC-236ea. Es decir, el reactor de hidrogenación se hace funcionar para producir una corriente de producto intermedio rica en HFC-236ea, que se separa subsiguientemente de la corriente intermedia del proceso y se alimenta a un reactor de deshidrofluoración para formar una corriente de producto final que comprende HFO-1225ye. Este HFO-1225ye se separa luego de la corriente de producto final y se recupera como producto purificado. Si el producto final deseable es HFO-1234yf, entonces las condiciones de proceso favorecen preferiblemente la producción de HFC-245eb. Es decir, el reactor de hidrogenación opera para producir una corriente de producto intermedio rica en HFC-245eb. Esto puede realizarse haciendo funcionar el reactor de hidrogenación en condiciones favorables para convertir el HFP en HFC-236ea y convertir luego el HFC-236ea en HFC-245eb. El HFC-245eb se separa luego de la corriente del producto intermedio y se alimenta a un reactor de deshidrofluoración para formar una corriente producto final que comprende HFO-1234yf. Este HFO-1234yf se separa luego de la corriente de producto final y se recupera como un producto purificado.

Adicionalmente, cuando el producto deseado es HFO-1234yf, puede introducirse HFO-1225ye en el reactor de hidrogenación en algún punto y convertirse luego en HFC-245eb. La fuente de este HFO-1225ye puede ser una corriente de alimentación separada y/o una corriente de reciclaje (es decir, reciclaje de HFO-1225ye derivado de HFC-236ea como se ha indicado arriba). El HFC-245eb se separa de nuevo de la corriente de producto intermedio y se alimenta a un reactor de deshidrofluoración para formar una corriente de producto final que comprende HFO-1234yf. Este HFO-1234yf se separa luego de la corriente del producto final y se recupera como un producto purificado.

El descubrimiento de que pueden producirse tanto HFO-1225ye como HFO-1234yf utilizando el mismo equipo de proceso representa una gran ventaja económica. De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un método de producción de la realización al menos una olefina fluorada seleccionada del grupo constituido por 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFC-1225ye) y combinaciones de éstos. Los métodos comprenden: hidrogenación de HFP para producir uno o más alcanos fluorados, preferiblemente HFC-236ea y/o HFC-245eb; y someter a deshidrofluoración el o los alcanos fluorados para producir una corriente de producto bruta que comprende HFO-1234yf y/o HFO-1225ye. Estos métodos comprenden adicionalmente el paso de proporcionar un sistema de separación capaz de separar de la corriente del producto bruto una primera olefina fluorada deseada y proporcionar adicionalmente al menos un primer y un segundo camino de flujo alternativos para dicha primera olefina fluorada, estando adaptado dicho primer camino de flujo para introducir (v.g., reciclar) al menos una porción de dicha primera olefina fluorada en dicho paso de reacción de hidrogenación, y estando adaptado dicho segundo camino de flujo para suministrar dicha primera fluorolefina deseada a procesamiento ulterior a fin de producir una corriente de producto relativamente refinada que contiene dicha primera fluorolefina deseada, siendo dichos caminos de flujo alternativos primero y segundo susceptibles de operación independiente.

Haciendo referencia a la Figura 10, otra realización de la presente invención proporciona sistemas capaces de producir simultánea y alternativamente 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) que comprenden: (a) al menos un primer reactor de hidrogenación adaptado para operar en condiciones eficaces para convertir una corriente de alimentación que comprende HFP, y opcional o alternativamente HFO-1225ye, en al menos una corriente de producto de la reacción de hidrogenación que comprende una proporción mayor de HFC-236ea o una proporción mayor de HFC-245eb (basada en la cantidad total de HFC-236ea y HFC-245eb en la corriente de producto de la reacción de hidrogenación); (b) al menos un primer separador capaz de separar dicha corriente de producto del reactor de hidrogenación en una pluralidad de corrientes, en donde al menos una de dichas corrientes (es decir, una primera corriente intermedia) es relativamente rica en HFC-236ea o HFC-245eb y, opcionalmente, otra corriente (es decir, una segunda corriente intermedia) relativamente rica en el otro; (c) al menos un reactor de deshidrofluoración adaptado para operar en condiciones eficaces para convertir al menos una porción del producto de la reacción de hidrogenación separado en dichas corrientes intermedias primera y/o segunda en al menos uno de 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), y combinaciones de éstos. Los sistemas comprenden adicionalmente: (d) al menos un segundo separador capaz de separar el producto de la reacción de deshidrofluoración en al menos una primera corriente de producto relativamente rica en HFO-1234yf y/o al menos una segunda corriente de producto relativamente rica en HFO-1225ye. Los sistemas incluyen un camino de flujo para reciclar al menos una porción, y preferiblemente la totalidad, de la corriente rica en HFO-1225ye al reactor de hidrogenación. En ciertas realizaciones preferidas, los sistemas incluyen al menos un segundo camino de flujo que puede operar simultáneamente y de modo independiente de dicho primer camino de flujo para suministrar dicho HFO-1225ye a procesamiento ulterior para producir una corriente de producto relativamente refinada que contiene concentraciones relativamente mayores de HFO-1225ye.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

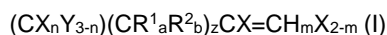
- FIG. 1 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la producción de fluoroolefinas de acuerdo con una realización de la invención.
- 5 FIG. 2 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de hidrogenación de acuerdo con una realización de la invención.
- FIG. 3 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de hidrogenación de acuerdo con otra realización de la invención.
- FIG. 4 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la primera unidad de separación de acuerdo con una realización de la invención.
- 10 FIG. 5 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la primera unidad de separación de acuerdo con otra realización de la invención.
- FIG. 6 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de deshidrofluoración de acuerdo con una realización de la invención.
- 15 FIG. 7 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la unidad de deshidrofluoración de acuerdo con otra realización de la invención.
- FIG. 8 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la segunda unidad de separación de acuerdo con una realización de la invención.
- FIG. 9 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la operación de la segunda unidad de separación de acuerdo con otra realización de la invención.
- 20 FIG. 10 es un diagrama de flujo de proceso que muestra la producción de diferentes fluoroolefinas utilizando las mismas cuatro operaciones unitarias de acuerdo con ciertas realizaciones de la invención.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA**

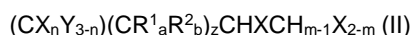
- Las olefinas fluoradas deseadas de la presente invención comprenden tetrafluoropropenos (HFO-1234) y pentafluoropropenos (HFO-1225).
- 25 Procesos preferidos de la presente invención comprenden la reacción de un material de partida de olefina fluorada con un grado de sustitución con halógeno de N+1 que tiene sustancialmente el mismo número de átomos de carbono que la o las olefinas fluoradas a sintetizar con un grado de sustitución con halógeno de N. El material de partida de olefina fluorada que tiene un grado de sustitución con flúor de N+1 se expone a condiciones de reacción eficaces para producir un producto de reacción que contiene uno o más alcanos fluorados que tienen el mismo
- 30 número de átomos de carbono que la olefina. Este paso de conversión de olefinas comprende una reacción a la que se hace referencia a veces en esta memoria por conveniencia, pero no necesariamente con carácter de limitación, como un paso de reducción o hidrogenación. El alcano fluorado se convierte luego en una olefina fluorada que tiene un grado de sustitución con flúor de N. Este paso de conversión de alcanos comprende una reacción a la que se hace referencia a veces en esta memoria por conveniencia, pero no necesariamente a modo de limitación, como una
- 35 reacción de deshidrohalogenación o más particularmente en ciertas realizaciones como una reacción de deshidrofluoración o deshidrocloración.

En el presente documento se describen procesos que comprenden los pasos de

- (a) hidrogenación de un compuesto de fórmula (I)



- 40 en condiciones eficaces para formar al menos un alcano fluorado de fórmula (II)



donde:

- cada X es independientemente Cl, F, I o Br, con la condición de que al menos dos Xs son F;
- cada Y es independientemente H, Cl, F, I o Br;
- 45 cada R<sup>1</sup> es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo insustituido o sustituido con halógeno;
- cada R<sup>2</sup> es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo insustituido o sustituido con halógeno;

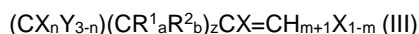
n es 1, 2 o 3 (preferiblemente 3);

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

m es 0, 1 o 2 (preferiblemente 0 o 1); y

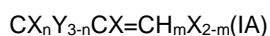
z es 0, 1, 2 o 3 (preferiblemente 0), y

- 5 (b) someter a deshidrohalogenación el compuesto de fórmula (II) en condiciones eficaces para producir una fluoroolefina con un grado de sustitución con flúor menor que el compuesto de fórmula (I), para producir preferiblemente el compuesto de fórmula (III):



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

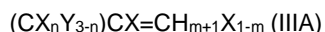
- 10 La sustancia reaccionante de fórmula (I) puede comprender una olefina de 3 carbonos de fórmula (IA) en donde z es 0, es decir



para producir un alcano de 3 carbonos de fórmula (IIA) como sigue:



- 15 donde X, Y, n y m son todos ellos como se ha indicado arriba, compuesto que se somete luego a deshidrohalogenación para formar un compuesto de fórmula (IIIA)



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

- 20 Un carbono saturado terminal de los compuestos de fórmulas (I) o (IA) puede estar totalmente sustituido con flúor (por ejemplo, n en el carbono saturado terminal es 3 y cada X en dicho carbono es F), y aún más preferiblemente n es 3 y cada X en el compuesto es F.

- 25 Para realizaciones de 3 carbonos, el compuesto de fórmula (IA) es preferiblemente un fluoropropeno que tiene de 3 a 6 sustituyentes flúor, y potencialmente otros sustituyentes halógenos, con inclusión por ejemplo de hexafluoropropeno (es decir, Z es 0, n es 3, m es 0 y todos los X son F) o pentafluoropropeno (es decir, Z es 0, n es 3, m es 1 y todos los X son F), y el compuesto de fórmula (IIA) comprende preferiblemente, y más preferiblemente se selecciona del grupo constituido por, uno o más de los alcanos fluorados siguientes: clorotrifluoropropano (HCF-244) y pentafluoropropano (HFC-245), y hexafluoropropano (HFC-236), con inclusión de todos los isómeros de cada uno de éstos, pero preferiblemente 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) y combinaciones de éstos. El alcano fluorado producido por el paso de conversión puede tener un grado de sustitución con flúor de ahora

- 30 En realizaciones preferidas, el paso en el que la olefina se convierte en un alcano se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de la fórmula (I) de al menos aproximadamente 40%, de modo más preferible al menos aproximadamente 55%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 70%. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 90%, y de modo más preferible aproximadamente 99%. Adicionalmente, en ciertas realizaciones preferidas la conversión del compuesto de fórmula (I) para producir un compuesto de fórmula (II) se conduce en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad de fórmula (II) de al menos aproximadamente 60%, de modo más preferible al menos aproximadamente 80%, de modo más preferible al menos aproximadamente 90%, y de modo aún más preferible aproximadamente 100%.

- 40 En realizaciones preferidas, el paso en el que el alcano se convierte en una olefina fluorada que tiene un grado de fluoración de N se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de fórmula (II) de al menos aproximadamente 40%, de modo más preferible al menos aproximadamente 55%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 70%. En ciertas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 90%, y de modo más preferible aproximadamente 95%. Adicionalmente, en ciertas realizaciones preferidas la conversión del compuesto de fórmula (II) para producir un compuesto de fórmula (III) se conduce en condiciones eficaces para producir una selectividad para la fórmula (III) de al menos aproximadamente 60%, de modo más preferible aproximadamente 80%, de modo más preferible al menos aproximadamente 90%, y de modo aún más preferible aproximadamente 98%.

- 50 Haciendo referencia ahora a la Figura 1, los métodos y sistemas preferidos de la presente invención comprenden al menos un primer reactor de hidrogenación A y al menos una primera corriente de alimentación 1 al reactor de hidrogenación que comprende al menos una olefina fluorada que tiene un grado de sustitución con halógeno, y

preferiblemente un grado de sustitución con flúor, de N+1. El paso de hidrogenación A implica preferiblemente también una corriente de alimentación 2 que comprende un agente reductor. El paso de conversión A incluye preferiblemente proporcionar una o más vasijas de reacción, al menos una de las cuales contiene preferiblemente un catalizador de reducción o hidrogenación, e introducir las corrientes 1 y 2 en la o las vasijas en condiciones eficaces para alcanzar la conversión deseada.

Aunque las corrientes 1 y 2 en la figura se muestran por conveniencia como corrientes separadas, esto se hace por conveniencia y la presente invención no está limitada por ello. Por ejemplo, las corrientes 1 y 2 podrían en ciertas realizaciones combinarse fuera de la vasija e introducirse juntas en la vasija, o en otra realización la corriente 1 y la corriente 2 podrían comprender cada una varias corrientes separadas, cada una de las cuales se introduce en la o las vasijas en momentos diferentes y/o en localizaciones diferentes. Adicionalmente, la presente invención contempla, como se describirá con mayor detalle más adelante en esta memoria, que la corriente 1 puede comprender realmente dos o más corrientes separadas y el paso A puede comprender dos o más vasijas de reacción. Se contempla la totalidad de dichas variaciones. Esta misma convención ha sido utilizada y se aplica a todo lo largo de esta memoria para uso general del término "corriente", "paso" y análogos tanto en la descripción como en las figuras, a no ser que indique específicamente otra cosa.

El paso de conversión A preferido produce al menos una corriente de producto de reacción 3 que contiene un alcano fluorado de acuerdo con la presente invención. La corriente 3 se introduce preferiblemente en un paso de separación B que proporciona al menos una primera corriente 5 que reutiliza como sustancia reaccionante en el paso de deshidrohalogenación C. Una corriente o camino de flujo 4 se proporciona también preferiblemente procedente del paso de separación B para reciclar al menos una porción de la corriente de producto de reacción 3 al paso de la reacción de hidrogenación A. La corriente 5, que contiene al menos una porción del producto de reacción alcano fluorado del paso A, se alimenta al paso de deshidrohalogenación C, en donde el alcano fluorado en la corriente se convierte en una olefina fluorada que tiene un grado de sustitución con halógeno, y en ciertas realizaciones preferidas sustitución con flúor, de N de acuerdo con la presente invención. El paso de conversión C incluye preferiblemente proporcionar una o más vasijas de reacción, al menos una de las cuales contiene preferiblemente un catalizador de deshidrohalogenación, e introducir al menos la corriente 5 en la o las vasijas en condiciones eficaces para producir la fluoroolefina deseada en la corriente de producto de reacción bruta 6.

En realizaciones preferidas, el paso de conversión C produce un producto de reacción que incluye no sólo una o más de las fluoroolefinas deseadas, sino también hidrógeno y otros subproductos, que se retiran del paso de reacción C por la corriente de producto bruto 6. En tales realizaciones, se prefiere generalmente introducir la corriente 6 en un paso de separación D en el cual al menos una porción del hidrógeno se separa de la corriente para producir al menos una primera corriente 7 relativamente rica (en comparación con la corriente de producto bruto 6) en la olefina fluorada deseada, al menos una segunda corriente relativamente rica (en comparación con la corriente de alimentación 4) en hidrógeno y/u otros subproductos, y al menos una corriente de reciclaje 8 para devolver al menos una cierta porción de las sustancias reaccionantes que no han reaccionado al paso de deshidrohalogenación C. Adicionalmente, de acuerdo con realizaciones preferidas, se prefiere proporcionar desde el paso o unidad de separación un camino de flujo 10 para devolver al menos una porción de cualquier HFO-1225ye contenida en el producto bruto de reacción 6 al paso de hidrogenación A.

Aspectos preferidos de cada uno de los pasos A, B, C y D, y cada una de las corrientes de alimentación, corrientes de producto y caminos de flujo asociados con ellas se describen a continuación.

## EL PASO DE HIDROGENACIÓN

Aunque se contempla que el paso de hidrogenación o reducción puede conducirse en operación discontinua, se prefiere que la reacción de hidrogenación se lleve a cabo como una operación sustancialmente continua. Adicionalmente, se contempla que la reacción de hidrogenación puede conducirse en una sola vasija de reacción, contemplándose también que el paso de reacción A puede comprender dos o más reactores con etapas de reacción en paralelo, en serie, o de ambos tipos, o cualquier combinación de diseños del reactor. Adicionalmente, se contempla que el paso de reacción puede incluir uno o más pasos o etapas de precalentamiento de la alimentación, dependiendo de los detalles particulares de cada aplicación.

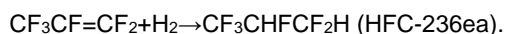
Si bien es posible que la reacción pueda implicar en ciertas realizaciones una reacción en fase líquida, se contempla que en realizaciones preferidas la reacción de hidrogenación comprende, y aún más preferiblemente consiste en, al menos una etapa de reacción en fase vapor.

En una realización preferida de la presente invención, el paso de hidrogenación comprende un paso de reacción A que tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o una primera corriente de alimentación 1A, al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 1B y al menos un tercer camino de flujo o corriente de alimentación 2, siendo cada camino de flujo operativo independientemente. Una realización de este tipo se ilustra esquemáticamente en la Figura 2. En tales realizaciones, se prefiere que el primer camino de flujo o primera corriente de alimentación 1A comprenda HFP, alimentándose con preferencia sustancialmente la totalidad del HFP al paso de reacción A, el segundo camino o corriente de alimentación 1B comprende HFO-1225ye, alimentándose con preferencia sustancialmente la totalidad del HFO-1225ye al paso de reacción A (reconociéndose que la corriente

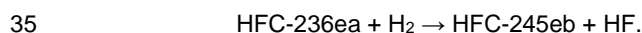
de alimentación 1B en muchas realizaciones tendrá un flujo sustancialmente nulo y que en otras realizaciones esta corriente de alimentación 1B puede ser de hecho una corriente de reciclo procedente de operaciones subsiguientes del proceso). La corriente de alimentación 2 comprende el agente de hidrogenación, preferiblemente H<sub>2</sub>, para el paso de reacción A. El camino de flujo o corriente 4 es un camino que permite la introducción de una corriente de reciclo en el paso de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de reciclo 4 es nulo, pero en realizaciones preferidas, la corriente de reciclo comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 3A después que la misma se ha enfriado y separado, siendo el contenido de la corriente de reciclo 4, cuando existe, con preferencia relativamente rico en HFC-236ea, HFC-245eb, o una combinación de éstos.

En otra realización preferida de la presente invención, como se ilustra en la Figura 3, el paso de hidrogenación comprende al menos un primer paso de reacción A1 y un segundo paso de reacción A2. El primer paso de reacción A1, que puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o serie, tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 1A y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 2A, siendo cada camino de flujo operativo de modo independiente. El primer paso de reacción A1, que puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o serie, tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 1A y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 2A, siendo cada camino de flujo operativo independientemente. En tales realizaciones, se prefiere que el primer camino de flujo o corriente de alimentación 1A comprenda HFP y con preferencia sustancialmente la totalidad del HFP se alimenta al paso de reacción A, el segundo camino o corriente de alimentación 2B comprende el agente de hidrogenación, preferiblemente H<sub>2</sub>, para el paso de reacción A. El camino de flujo o corriente 4A es un camino que permite la introducción de una corriente de reciclo en el paso de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de reciclo 4A es sustancialmente nulo, pero en realizaciones preferidas, la corriente de reciclo comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 3A después que la misma se ha enfriado y separado, siendo el contenido de la corriente de reciclo 4, cuando existe, con preferencia relativamente rico en HFC-236ea, HFC-245eb o una combinación de éstos. El primer paso de reacción A1 puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o serie, teniendo asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 1A y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 2A, siendo cada camino de flujo operativo independientemente.

En conexión con la etapa de reacción que convierte HFP en el reactor de hidrogenación, se prefiere en ciertas realizaciones utilizar un reactor con lecho de goteo. Se contempla que la reacción procede en tal caso como sigue:



Una reacción secundaria muy importante de este proceso produce HFC-245eb y HF. Se cree que 245eb se forma a partir de 236ea por hidrodeshidfluoración y/o por deshidrofluoración seguida por reducción:

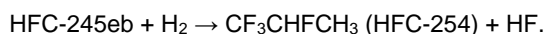


El segundo paso de reacción A2, que puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o serie, tiene asociado con él al menos un primer paso de flujo o corriente de alimentación 1B y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 2B, siendo cada camino de flujo operativo independientemente. En tales realizaciones, se prefiere que el primer camino de flujo o corriente de alimentación 2B, cuando está presente, comprende HFO-1225ye, y estando alimentada sustancialmente la totalidad del HFO-1225ye al paso de reacción A (reconociéndose que la corriente de alimentación 2B tendrá en muchas realizaciones un flujo sustancialmente nulo y que en otras realizaciones esta corriente de alimentación 2B puede ser de hecho una corriente de reciclo procedente de operaciones subsiguientes en el proceso). El segundo camino o corriente de alimentación 2B comprende el agente de hidrogenación, preferiblemente H<sub>2</sub>, para el paso de reacción A2. El camino de flujo o corriente 4B es un camino que permite la introducción de una corriente de reciclo en el paso de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de reciclo 4B es nulo, pero en realizaciones preferidas, la corriente de reciclo comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente del producto de reacción 3A y/o 3B después que la misma se ha enfriado y separado, siendo con preferencia el contenido de la corriente de reciclo 4B, cuando está presente, relativamente rico en HFC-236ea, HFC-245eb, o una combinación de ambos. El camino de flujo o corriente 10 es un camino que permite la introducción de una segunda corriente de reciclo en el paso de reacción, que en realizaciones preferidas comprende al menos una porción de la corriente del producto de reacción 6 después de ser procesada para comprender una corriente relativamente rica en HFO-1225ye.

En conexión con la etapa de reacción que convierte HFO-1225ye en el reactor de hidrogenación, se prefiere en ciertas realizaciones utilizar un reactor con lecho de goteo. Se contempla que la reacción procede en este caso como sigue:



Se contempla que una reacción secundaria muy importante es:



Preferiblemente, las condiciones de la reacción de hidrogenación se controlan en la reacción a fin de conseguir la conversión y/o selectividad deseadas de acuerdo con la presente invención. Como se utiliza en esta memoria, el término "condiciones de reacción" debe entenderse que incluye el singular y significa control de uno cualquiera o más parámetros del proceso, incluyendo posiblemente la utilización o la no utilización de una vasija o etapa de reacción, que puede ser modificada por el operador de la reacción para producir la conversión y/o selectividad del material de alimentación de acuerdo con la doctrina contenida en esta memoria. A modo de ejemplo, pero sin carácter de limitación, la conversión del material de alimentación puede controlarse o regularse por control o regulación de uno cualquiera o más de los siguientes: la temperatura de la reacción, el caudal de las sustancias reaccionantes, la presencia de diluyentes, la cantidad de catalizador presente en la vasija de reacción, la forma y el tamaño de la vasija de reacción, la presión de la reacción, y cualesquiera combinaciones de estos y otros parámetros del proceso que estarán disponibles y serán conocidos por los expertos en la técnica teniendo en cuenta la descripción contenida en esta memoria. El tamaño y la forma, y otras características de la vasija de reacción propiamente dicha pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención, y se contempla que la vasija asociada con cada etapa puede ser diferente de o igual que la vasija asociada con las etapas de reacción situadas aguas arriba y aguas abajo. Adicionalmente, se contempla que todas las etapas de reacción pueden tener lugar en el interior de una sola vasija, con tal que se proporcionen los medios y mecanismos necesarios para controlar la conversión. Por ejemplo, puede ser deseable ciertas realizaciones utilizar un solo reactor tubular para cada etapa de reacción, proporcionando el control de la conversión por una selección cuidadosa de la cantidad y/o distribución del catalizador a lo largo del reactor tubular. En tal caso, es posible controlar adicionalmente la conversión en las diferentes secciones del mismo reactor tubular por control de la cantidad de calor retirada de o aportada a las diferentes secciones del reactor tubular.

Los expertos en la técnica estarán capacitados fácilmente para seleccionar el tipo de catalizador o catalizadores utilizado para el paso de hidrogenación de la presente invención teniendo en cuenta la doctrina contenida en esta memoria. Por ejemplo, en ciertas realizaciones se prefiere que al menos una, pero preferiblemente todas, las etapas de reacción utilicen catalizadores de paladio, preferiblemente paladio al 1% sobre carbono, sea solo o en combinación con otros catalizadores. A este respecto pueden utilizarse uno o más de los catalizadores de hidrogenación descritos en la Patente US 5,679,875, que se incorpora en esta memoria por referencia, para una o más de las etapas de reacción de acuerdo con la presente invención. En ciertas realizaciones preferidas, el catalizador comprende preferiblemente paladio soportado sobre carbono, tal como una malla de carbono.

Así, ciertas realizaciones de los presentes métodos comprenden poner una olefina fluorada de acuerdo con la fórmula (I) y un agente de hidrogenación, tal como  $\text{H}_2$ , en contacto con una primera cantidad de catalizador en al menos una primera etapa de reacción para producir una corriente de reacción que comprende uno o más hidrofluorocarbonos, olefina fluorada sin reaccionar e hidrógeno. En ciertas realizaciones preferidas, el paso de hidrogenación va seguido por un paso de separación preferido como se describe más adelante. Si bien se contempla que pueden utilizarse una gran diversidad de temperaturas de la reacción de hidrogenación, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se utilice y el producto de reacción más deseado, por regla general se prefiere que la temperatura de reacción para el paso de hidrogenación sea de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ , con preferencia desde aproximadamente  $75^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $115^\circ\text{C}$ , y de modo aún más preferible desde aproximadamente  $90^\circ\text{C}$  a aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ .

Por regla general, se contempla también que pueden utilizarse una gran diversidad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de los factores relevantes tales como el catalizador específico que se utilice y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, desde aproximadamente 100 psig (689 kPa) a aproximadamente 300 psig (2068 kPa), con preferencia desde aproximadamente 150 psig (1034 kPa) a aproximadamente 250 psig (1723 kPa), y de modo aún más preferible aproximadamente 200 psig (1379 kPa).

Los Solicitantes han encontrado, sin quedar limitados por o a teoría particular alguna, que el uso de una corriente de reciclo enfriada 4 en la reacción de hidrogenación permite que los materiales de alimentación sirvan como medio para retirar calor de la reacción de hidrogenación. Dado que la reacción de reducción o hidrogenación de la presente invención es generalmente exotérmica, y por regla general fuertemente exotérmica, el uso de un material de reciclo de este tipo tiene en realizaciones preferidas el efecto de mantener la temperatura del reactor por debajo de la que existiría si no se utilizara el reciclo, suponiendo que todas las restantes condiciones de proceso se mantuvieran iguales.

Se contempla que la cantidad de hidrógeno utilizada puede variar ampliamente. En realizaciones preferidas, el hidrógeno se alimenta al paso de reacción como un gas en una relación  $\text{H}_2$ :alimentación olefínica de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1, de modo aún más preferible una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,5:1, y de modo aún más preferible a aproximadamente 1,3:1.

#### LA SEPARACIÓN DEL EFLUENTE DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN

Así, en ciertas realizaciones preferidas, la presente invención incluye el paso de enfriar al menos una porción de la corriente de producto del reactor para retirar al menos una porción del calor de reacción. En muchas realizaciones

preferidas, este paso de refrigeración se incluye como parte de los aspectos preferidos del paso de separación B, que se describen en conexión con las figuras 4, 5 y 6 más adelante. Con preferencia, la relación del producto de la reacción reciclado enfriado a alimentación fresca es aproximadamente 12:1, estando comprendida preferiblemente la temperatura de la corriente de reciclo entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 100°C, y siendo de modo aún más preferible aproximadamente 70°C. Adicionalmente, con objeto de contribuir a la retirada del calor de reacción, se prefiere en ciertas realizaciones introducir las alimentaciones frescas y/o las alimentaciones de reciclo a la reacción en la fase líquida y permitir que el calor de reacción evapore la alimentación líquida y/o los productos de reacción y retirar los productos de reacción en la fase gaseosa.

Haciendo ahora referencia a la Figura 4, las corrientes de producto de reacción 3A y 3B se dirigen a un paso de separación B, que comprende en la realización de la Figura 4 un paso de refrigeración B1 que produce una o más corrientes de producto de reacción enfriadas 3AB, que se alimentan a su vez a una o más etapas de separación B2. Se contempla que los expertos en la técnica serán capaces de idear sin experimentación excesiva muchos medios y mecanismos para conseguir dicho enfriamiento teniendo en cuenta la doctrina contenida en esta memoria y estando la totalidad de dichos medios de mecanismos dentro del alcance de la presente invención. El paso de separación preferido B2 incluye preferiblemente al menos un primer paso de separación que produce una primera corriente 4 relativamente rica en hidrógeno sin reaccionar, alcano fluorado, tal como HFC-236ea y/o HFC-245eb, o una combinación de estos, que puede reciclarse, con o sin procesamiento ulterior, al paso de reacción A. Una segunda corriente 5, que es relativamente rica en el alcano fluorado, tal como HFC-236ea y/o HFC-245eb, se produce también desde el paso de separación B2.

En una realización preferida que se muestra en la Figura 4A, el paso de separación comprende, además del paso de enfriamiento B1 y el paso de separación B2 que produce al menos una primera corriente enfriada 4A que contiene una porción del producto de reacción, que se recicla preferiblemente al paso de reacción A, y una corriente de producto bruta 100 que se alimenta a un paso de separación ulterior B3 en el cual una porción sustancial de hidrógeno en exceso en la corriente 100 se purga de la corriente y se envía para evacuación o procesamiento ulterior en la corriente 4B. La corriente 101 procedente del paso de separación B3 se alimenta luego a un paso de separación adicional B4 en el que los subproductos no deseados se retiran en la corriente 4C y se producen una o más corrientes de producto 5A y 5B. En realizaciones preferidas, la corriente 5A es relativamente rica en un primer alcano fluorado, preferiblemente HFC-236ea, y una segunda corriente 5B rica en un segundo alcano fluorado, preferiblemente HFC-245eb.

En otra realización descrita con referencia ahora a la Figura 5, las corrientes de producto de reacción 3A y 3B se dirigen cada una a pasos de separación separados, que comprenden los pasos de enfriamiento separados B1 y B1', cada uno de los cuales produce una o más corrientes de producto de reacción enfriadas 3A' y 3B', que se alimentan a su vez a etapas de separación separadas B2 y B2' a fin de producir una primera corriente 5A relativamente rica en un primero de los productos alcanofluorados, tal como HFC-236ea cuando la corriente de alimentación 3A es rica en HFP, y una segunda corriente de producto de reacción 5B relativamente rica en un segundo de los productos alcano fluorados, tal como HFC-245eb cuando la corriente de alimentación 3B es rica en HFO-1225ye. Una corriente 4 (no representada) como se ha descrito arriba en conexión con la Figura 4 puede retirarse también de cada uno de los pasos B2 y B2'. Adicionalmente, las realizaciones particulares representadas y descritas en la Figura 4A pueden adaptarse también para uso en conexión con uno o los dos pasos de separación B y B' representados en la Figura 5.

#### 40 DESHIDROHALOGENACIÓN

Se contempla que el paso de reacción de deshidrohalogenación puede realizarse utilizando una gran diversidad de parámetros y condiciones de proceso teniendo en cuenta la doctrina global obtenida en esta memoria, contemplándose por ejemplo que el paso de deshidrohalogenación puede comprender, en ciertas realizaciones no preferidas, una reacción en fase líquida. Sin embargo, se prefiere en muchas realizaciones de la presente invención que este paso de la reacción comprenda una reacción en fase gaseosa, preferiblemente en presencia de un catalizador, con preferencia un catalizador metálico, y de modo aún más preferible uno o más catalizadores basados en metales de transición (con inclusión en ciertas realizaciones preferidas de catalizadores de la clase de los haluros de metales de transición), tales como FeCl<sub>3</sub>, oxifluoruro de cromo, Ni (con inclusión de malla de Ni), NiCl<sub>2</sub>, CrF<sub>3</sub>, y mezclas de los mismos, soportadas o sin soporte. Otros catalizadores incluyen catalizadores soportados por carbono, catalizadores basados en antimonio (tales como SbCl<sub>5</sub>), catalizadores basados en aluminio (tales como AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado). Se espera que puedan utilizarse muchos otros catalizadores dependiendo de los requerimientos de realizaciones particulares, incluyen por ejemplo catalizadores basados en paladio, catalizadores basados en platino, catalizadores basados en rodio y catalizadores basados en rutenio. Por supuesto, pueden utilizarse en combinación dos o más de cualesquiera de estos catalizadores, u otros catalizadores no citados aquí.

En general, se prefiere que los catalizadores estén fluorados. En realizaciones preferidas, la fluoración de los catalizadores comprende exponer el catalizador a una corriente de HF a la temperatura y presión aproximadas de la reacción. La reacción de deshidrohalogenación en fase gaseosa puede conducirse, por ejemplo, por introducción de una forma gaseosa de un compuesto de fórmula (II) en una vasija o reactor de reacción adecuados. Preferiblemente, la vasija está constituida por materiales que son resistentes a la corrosión tales como Hastelloy, Inconel, Monel y/o revestimientos de polímeros fluorados. Con preferencia, la vasija contiene catalizador, por ejemplo un catalizador en lecho fijo o lecho fluido, relleno con un catalizador de deshidrohalogenación adecuado, con medios adecuados para

calentar la mezcla de reacción a la temperatura de reacción deseada.

Si bien se contempla que puede utilizarse una gran diversidad de temperaturas de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se utilice y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que la temperatura de reacción para el paso de deshidrohalogenación sea desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C, con preferencia desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C, y con mayor preferencia aún desde aproximadamente 250°C a aproximadamente 300°C.

Se contempla también en general que pueden utilizarse una gran diversidad de presiones de reacción, dependiendo de nuevo de factores relevantes tales como el catalizador específico que se utilice y el producto de reacción más deseado. La presión de reacción puede ser, por ejemplo, superatmosférica, atmosférica o subatmosférica. En ciertas realizaciones, un gas diluyente inerte y/o un agente oxidante, tales como nitrógeno, oxígeno y mezclas de nitrógeno y oxígeno, pueden utilizarse en combinación con el compuesto de fórmula (II) como alimentación al paso de deshidrohalogenación. Cuando se utiliza un diluyente y/o agente oxidante de este tipo, se prefiere por regla general que la corriente de alimentación comprenda el compuesto de fórmula (II) en una cantidad de aproximadamente 5% hasta mayor que 95% en peso basada en el peso combinado de diluyente y compuesto de fórmula (II).

Se contempla que la cantidad de catalizador utilizada puede variar dependiendo de los parámetros particulares presentes en cada realización. En realizaciones preferidas, el tiempo de contacto, que se expresa como la relación del volumen del catalizador (ml) al flujo de alimentación total (ml/s) es de aproximadamente 0,1 segundos a aproximadamente 1000 segundos, y con preferencia desde aproximadamente 2 segundos a aproximadamente 120 segundos.

En general se contempla que la reacción es endotérmica. Para ayudar a la gestión del calor, en ciertas realizaciones se contempla que el reactor comprenda un reactor tubular isotérmico, proporcionándose el aporte de calor por un medio de calentamiento a temperatura relativamente alta, tal como sal y/o aceite calientes, vapor recalentado, o gas caliente recirculante. Adicionalmente, el reciclo del HFO-1225ye producido en la reacción puede utilizarse para favorecer el control de la temperatura de la reacción.

Una reacción de deshidrohalogenación preferida comprende una reacción de deshidrofluoración. Por ejemplo, para realizaciones en las cuales el producto deseado de fórmula (III) es HFO-1234yf, se prefiere en ciertas realizaciones que el compuesto de fórmula (II) comprenda 1,1,1,2,3-pentafluoropropano. Los Solicitantes han encontrado que en tales realizaciones es preferible utilizar como catalizador un catalizador de óxido de cromo fluorado.

Preferiblemente, en tales realizaciones de deshidrofluoración, la conversión es al menos aproximadamente 50%, de modo más preferible al menos aproximadamente 65%, y de modo aún más preferible al menos aproximadamente 90%. Preferiblemente, la selectividad para HFO-1234yf es al menos aproximadamente 70%, de modo más preferible al menos aproximadamente 80% y de modo más preferible al menos aproximadamente 90%. Preferiblemente, antes de cada ciclo de utilización, el catalizador de deshidrohalogenación se seca, se somete a pretratamiento y se activa. Puede ser también ventajoso en ciertas realizaciones regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado, mientras se encuentra en el reactor. El pretratamiento puede incluir calentamiento del reactor a aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 430°C con una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. El catalizador puede activarse luego por tratamiento con una corriente de HF diluida con un gran exceso de nitrógeno gaseoso a fin de obtener una alta actividad del catalizador. La regeneración del catalizador puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica tal como, por ejemplo, por paso de aire u oxígeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C durante aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 3 días dependiendo del tamaño del reactor.

Si bien es posible que la reacción pueda implicar en ciertas realizaciones una reacción en fase líquida, se contempla que en realizaciones preferidas la reacción de deshidrohalogenación comprenda, y de modo aún más preferible esté constituida por, al menos una etapa de reacción en fase vapor. En una realización preferida de la presente invención, el paso de deshidrohalogenación comprende un paso de reacción C que tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 5A, al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 5B y al menos un tercer camino de flujo o corriente de alimentación 8, siendo cada camino de flujo operativo independientemente. Una realización de este tipo se ilustra esquemáticamente en la Figura 6. En tales realizaciones, se prefiere que el primer camino de flujo o corriente de alimentación 5A comprenda HFC-236ea y con preferencia sustancialmente la totalidad del HFC-236ea se alimente al paso de reacción C, el segundo camino de flujo o corriente de alimentación 5B comprenda HFC-245eb, y con preferencia sustancialmente la totalidad del HFC-245eb se alimente al paso de reacción C (reconociéndose que la corriente de alimentación 5B en muchas realizaciones tendrá un flujo sustancialmente nulo). El camino de flujo o corriente 8 es un camino que permite la introducción de una corriente de reciclo en el paso de reacción. En algunas realizaciones, el flujo real de la corriente de reciclo 8 es nulo, pero en realizaciones preferidas, la corriente de reciclo comprende una corriente de temperatura relativamente baja que comprende una porción de la corriente de producto de reacción 6A después que la misma ha sido enfriada y separada, siendo con preferencia el contenido de la corriente de reciclo 4, cuando está presente, relativamente rico en HFC-236ea, HFC-245eb, o una combinación de ambos.

En otra realización preferida de la presente invención que se ilustra en la Figura 7, el paso de deshidrohalogenación

comprende al menos un primer paso de reacción C1 y un segundo paso de reacción C2. El primer paso de reacción C1, que puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o en una combinación de paralelo o serie, tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 5A y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 8A, siendo cada camino de flujo operativo independientemente.

- 5 El segundo paso de reacción C1, que puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o serie, tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 5B y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 8B, siendo cada camino de flujo operativo independientemente. En tales realizaciones, se prefiere que el primer camino de flujo o corriente de alimentación 5A comprenda HFC-236ea, alimentándose con preferencia sustancialmente la totalidad del HFC-236ea
- 10 al paso de reacción C, comprendiendo el segundo camino de flujo o corriente de alimentación 5B, si está presente, HFC-245eb y alimentándose con preferencia sustancialmente la totalidad del HFC-245eb al paso de reacción C. Los caminos de flujo o corrientes 8A y 8B son caminos de flujo que permiten la introducción de nuevo en el paso de reacción de una corriente de reciclo que comprende al menos una porción de alimentación que no ha reaccionado. En algunas realizaciones, el flujo real de las corrientes de reciclo 8A y 8B es sustancialmente nulo, pero en realizaciones preferidas, las corrientes de reciclo comprenden corrientes de temperatura relativamente baja que comprenden una porción de las corrientes del producto de reacción 6A y 6B después que las mismas se han enfriado y separado.

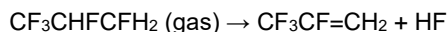
En conexión con la etapa de reacción que convierte HFC-236ea en el reactor de deshidrohalogenación, se contempla que la reacción procede en tal caso como sigue:



Se apreciará que los presentes procesos pueden incluir un paso de isomerización para la conversión en un isómero deseable de HFO-1225ye, que podría llevarse a cabo típicamente a temperaturas de aproximadamente 150°C.

- El segundo paso de reacción C2, que puede comprender una o más etapas de reacción en paralelo o en serie o una combinación de paralelo o serie, tiene asociado con él al menos un primer camino de flujo o corriente de alimentación 5B y al menos un segundo camino de flujo o corriente de alimentación 8B, siendo cada camino de flujo operativamente independientemente. En tales realizaciones, se prefiere que el primer camino de flujo o corriente de alimentación 5B comprenda HFC-245eb, y con preferencia sustancialmente la totalidad del HFC-245eb se alimente al paso de reacción C. El segundo camino de flujo o corriente de alimentación 8B comprende el reciclo de una porción del producto de reacción, como se ha descrito arriba.

- 30 En conexión con la etapa de reacción que convierte HFC-245eb en el reactor de deshidrohalogenación, se contempla que la reacción procede en tal caso como sigue:



- Con preferencia, las condiciones de reacción se controlan en la reacción a fin de conseguir la composición y/o selectividad deseadas de acuerdo con la presente invención. Como se utiliza en esta memoria, debe entenderse que el término "condiciones de reacción" incluye el singular y significa el control de uno cualquiera o más parámetros del proceso, incluyendo posiblemente la utilización o no de una vasija o etapa de reacción, que puede ser modificada por el conductor de la reacción para producir la conversión y/o selectividad del material de alimentación de acuerdo con la doctrina contenida en esta memoria. A modo de ejemplo, pero sin carácter de limitación, la conversión del material de alimentación puede controlarse o regularse por control o regulación de uno cualquiera o más de los factores siguientes: la temperatura de la reacción, el caudal de las sustancias reaccionantes, la presencia de diluyente, la cantidad de catalizador presente en la vasija de reacción, la forma y el tamaño de la vasija de reacción, la presión de la reacción, y cualesquiera combinaciones de éstos y otros parámetros del proceso que estarán disponibles y serán conocidos por los expertos en la técnica teniendo en cuenta la descripción contenida en esta memoria. El tamaño y la forma, y otras características de la vasija de reacción propiamente dicha pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención, y se contempla que la vasija asociada con cada etapa puede ser diferente o igual que la vasija asociada con las etapas de reacción situadas aguas arriba y aguas abajo.

- Adicionalmente, se contempla que todas las etapas de reacción pueden tener lugar en una sola vasija, con tal que se disponga de medios y mecanismos necesarios para controlar la conversión. Por ejemplo, en ciertas realizaciones puede ser deseable utilizar un solo reactor tubular para cada etapa de la reacción, proporcionando el control de la conversión por una selección cuidadosa de la cantidad y/o distribución del catalizador a lo largo del reactor tubular. En tal caso, es posible controlar ulteriormente la conversión en las diferentes secciones del mismo reactor tubular por control de la cantidad de calor retirada de o aportada a las diferentes secciones del reactor tubular.

#### LA SEPARACIÓN DEL EFLUENTE DE LA DESHIDROHALOGENACIÓN

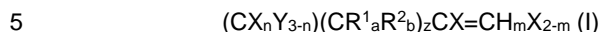
- Como se ha mencionado arriba, además de producir una olefina fluorada, preferiblemente propeno fluorado, la reacción de deshidrofluoración produce también HF. En una realización preferida, el HF se retira de la corriente de producto de deshidrofluoración por extracción en contracorriente con ácido sulfúrico. En esta realización, la corriente de producto que contiene el HF se alimenta en dirección a una columna, preferiblemente una columna de relleno. Al mismo tiempo, se alimenta una corriente de ácido sulfúrico, preferiblemente en contracorriente, a la misma columna

- de relleno. El relleno apropiado de la columna puede ser determinado fácilmente por un experto en la técnica. Materiales adecuados de relleno de columna incluyen los constituidos por materiales polímeros no metálicos, metales y aleaciones que no son reactivos en presencia de HF o ácido sulfúrico, tales como PTFE, PFA, Hastelloy, Monel, y metales nobles. Con preferencia, la corriente de ácido sulfúrico contiene ácido sulfúrico de aproximadamente 50% a aproximadamente 100%, y de modo más preferible ácido sulfúrico de aproximadamente 80%. En una realización, la corriente de ácido sulfúrico se alimenta continuamente a la parte superior de la columna de relleno a un caudal de aproximadamente dos veces el caudal de alimentación de la corriente de producto, que en realizaciones preferidas se alimenta por el fondo de la columna de relleno y se mueve generalmente en una dirección ascendente sustancialmente en contracorriente con la corriente que fluye sustancialmente en dirección descendente, que contiene el ácido sulfúrico. En ciertas realizaciones, una corriente que comprende ácido sulfúrico y HF se retira por el fondo de la columna y preferiblemente al menos una porción de la corriente, y de modo muy preferible sustancialmente la totalidad de la corriente, se recicla de nuevo a la torre de extracción. El paso de reciclo se repite preferiblemente hasta que la concentración de HF en el fondo de la columna es mayor que aproximadamente 10% el peso de HF.
- En una realización, la mezcla de ácido sulfúrico y HF que contiene más de aproximadamente 10% en peso de HF se carga a una vasija separada. La mezcla se calienta luego a una temperatura suficiente para vaporizar y expulsar por vaporización flash el HF, que se recoge. Otra realización incluye purificar el HF recogido de la destilación flash.
- Opcionalmente, el HF o HCl generados por la reacción de deshidrohalogenación se elimina por lavado de la corriente de producto utilizando agua o soluciones cáusticas.
- En ciertas realizaciones preferidas, la presente invención incluye el paso de enfriar al menos una corriente parcial del producto del reactor para retirar al menos una porción del calor de reacción. En realizaciones muy preferidas, este paso de enfriamiento se incluye como parte de los aspectos preferidos del paso de separación B, que se describen en conexión con las Figuras 4, 5 y 6 siguientes. Preferiblemente, la relación de producto de reacción reciclado enfriado a alimentación fresca es aproximadamente 12:1, estando comprendida preferiblemente la temperatura de la corriente de reciclo entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 100°C, y siendo con más preferencia aún aproximadamente 70°C. Adicionalmente, con objeto de contribuir a la retirada del calor de reacción, se prefiere en ciertas realizaciones introducir las alimentaciones frescas y/o las alimentaciones de reciclo a la reacción en fase líquida, y permitir que el calor de reacción evapore la alimentación líquida y/o los productos de reacción, y retirar los productos de reacción en la fase gaseosa.
- Con referencia ahora a la Figura 8, las corrientes de producto de reacción 6A y 6B se dirigen a un paso de separación D, que comprende en la realización de la Figura 8 un paso de enfriamiento D1 que produce una o más corrientes de producto de reacción enfriadas 7AB, que se alimentan a su vez a una o más etapas de separación D2. Se contempla que los expertos en la técnica estarán capacitados para idear sin experimentación excesiva muchos medios y mecanismos para conseguir dicho enfriamiento teniendo en cuenta la doctrina contenida en esta memoria y estando la totalidad de dichos medios y mecanismos dentro del alcance de la presente invención. El paso de separación preferido D2 incluye preferiblemente al menos un primer paso de separación que produce una primera corriente 8 relativamente rica en alcano fluorado sin reaccionar, tal como HFC-236ea y/o HFC-245eb, o una combinación de ambos, que puede reciclarse, con o sin procesamiento ulterior, al paso de reacción C.
- En una realización preferida que se muestra en la Figura 8, el producto de reacción 7AB en el paso de separación comprende un paso para recuperar cualquier cantidad de HF, preferiblemente como se ha descrito arriba, y un paso para separar de la corriente de producto bruta un subproducto no deseado a fin de producir una corriente de producto relativamente purificada rica en HFO-1234yf, HFO-1225ye, o una corriente separada rica en ambos. En ciertas realizaciones, una porción del HFO-1225ye puede separarse de la corriente de producto, reciclarse de nuevo al paso de la reacción de hidrogenación y utilizarse como alimentación al mismo.
- En una realización alternativa, como se ilustra en la Figura 9, pueden utilizarse trenes de separación para el efluente del paso de la reacción de deshidrohalogenación, especialmente cuando las alimentaciones HFC-236ea y HFC-245eb se alimentan sustancialmente por separado a trenes de reacción separados.

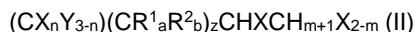
## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir al menos una olefina fluorada que comprende:

a. hidrogenar una corriente de material de partida que comprende al menos un alqueno de acuerdo con la fórmula (I):



por contacto de dicho material de partida con un agente reductor para producir una corriente de producto intermedio que comprende al menos un alcano de acuerdo con la fórmula (II):



donde:

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

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

cada R<sup>1</sup> es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo insustituido o sustituido con halógeno;

cada R<sup>2</sup> es independientemente H, Cl, F, I, Br o un radical metilo o etilo insustituido o sustituido con halógeno;

n es 1, 2 o 3;

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

m es 0, 1 o 2; y

z es 0, 1, 2 o 3;

20 b. separar dicha corriente del producto intermedio en una pluralidad de corrientes, comprendiendo dicha pluralidad de corrientes de producto intermedio dos o más corrientes seleccionadas del grupo constituido por una primera corriente rica en al menos un primer alcano de acuerdo con la fórmula (II), una segunda corriente rica en al menos un segundo alcano de acuerdo con la fórmula (II), y una corriente de reciclo de alcano:

25 c. someter a deshidrofluoración al menos una porción de dicha pluralidad de corrientes de proceso intermedio del paso (b) para producir una corriente de producto de alqueno que comprende 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y al menos un alqueno adicional que tiene un menor grado de sustitución con flúor comparado con el grado de fluoración del compuesto de fórmula (I);

d. separar al menos una porción de dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno de dicha corriente de producto alqueno para producir una corriente de reciclo rica en 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno y una corriente de producto final rica en dicho alqueno adicional; y

30 e. introducir dicha corriente de reciclo en dicho paso (a), donde al menos una porción de dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno se hidrogena para formar una porción de dicha corriente de producto intermedia;

en donde dicha corriente de material de partida comprende hexafluoropropileno y dicho alqueno adicional es 1,1,1,2-tetrafluoropropeno.

2. Un sistema para producir al menos una olefina fluorada que comprende:

a. un reactor de hidrogenación;

35 b. una corriente de alimentación de material de partida conectada fluidamente con dicho reactor de hidrogenación, en donde dicha corriente de alimentación de material de partida comprende hexafluoropropileno;

c. una o más corrientes intermedias conectadas fluidamente a dicho reactor de hidrogenación;

d. un primer separador conectado fluidamente a dichas una o más corrientes intermedias;

e. una pluralidad de corrientes posteriores al separador conectadas fluidamente a dicho primer separador;

40 f. opcionalmente, una primera corriente de reciclo conectada fluidamente a dicho primer separador y dicho reactor de hidrogenación;

g. un reactor de deshidrohalogenación conectado fluidamente a al menos una de dichas corrientes posteriores al separador;

## ES 2 355 541 T5

- h. una corriente de producto conectada fluidamente a dicho reactor de deshidrohalogenación;
  - i. un segundo separador conectado fluidamente a dicha corriente de producto;
  - j. una segunda corriente de reciclo conectada fluidamente a dicho segundo separador y dicho reactor de deshidrogenación; y
- 5 k. una corriente de producto final conectada fluidamente a dicho segundo separador, en donde dicha corriente de producto final es rica en 1,1,1,2-tetrafluoropropeno o 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno.

FIGURA 1

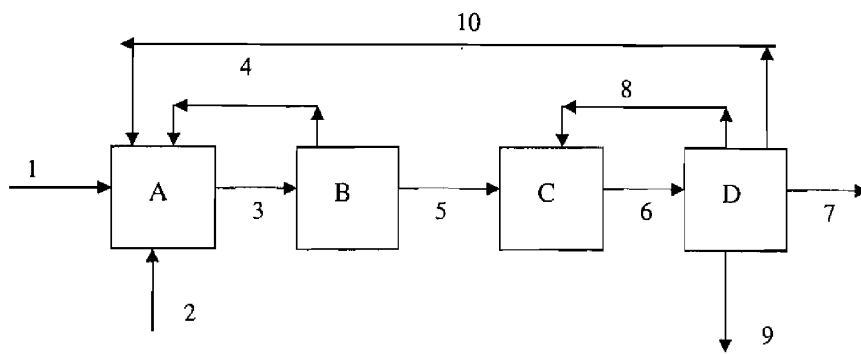


FIGURA 2

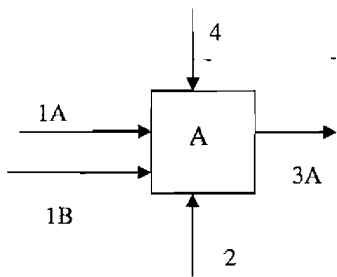


FIGURA 3

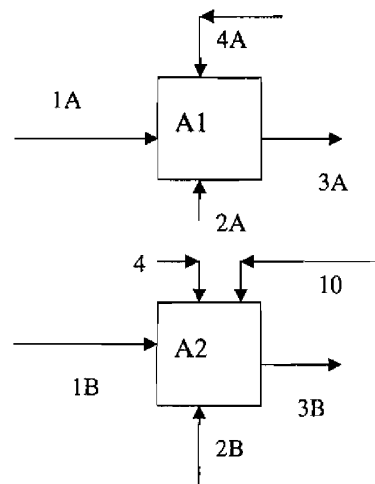


FIGURA 4

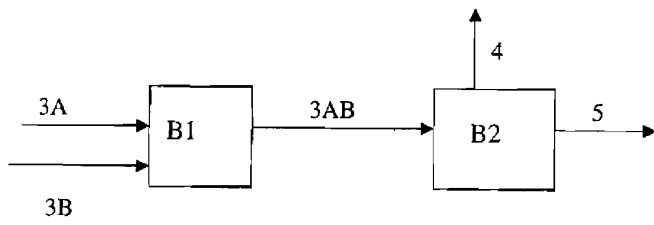


FIGURA 4A

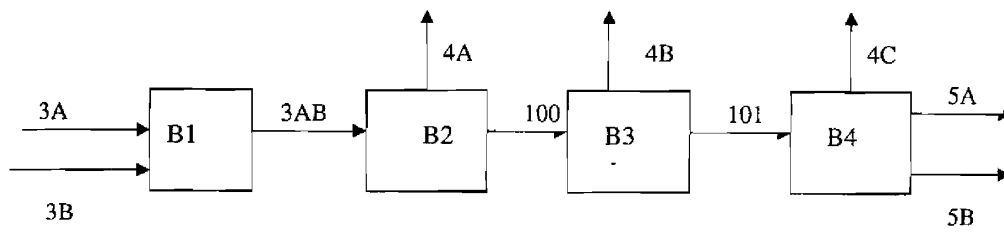


FIGURA 5

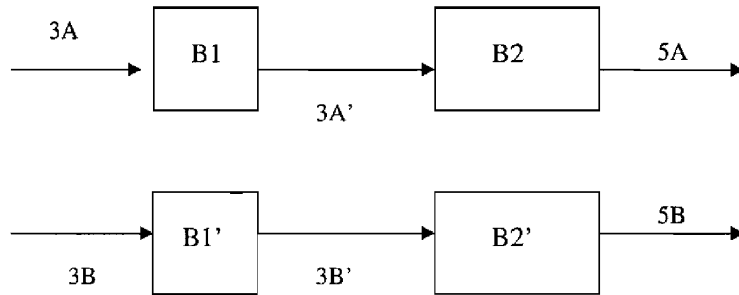


FIGURA 6

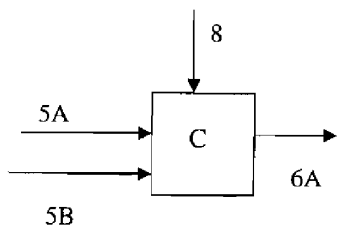


FIGURA 7

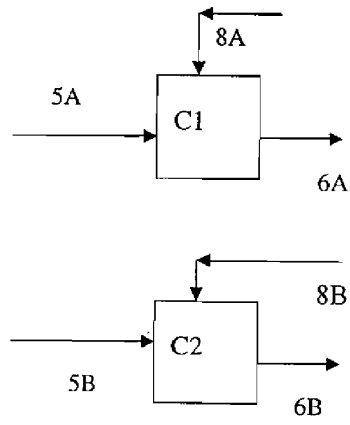


FIGURA 8

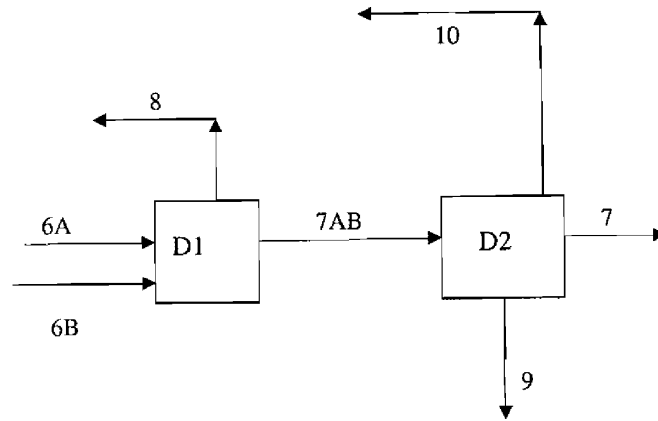


FIGURA 9

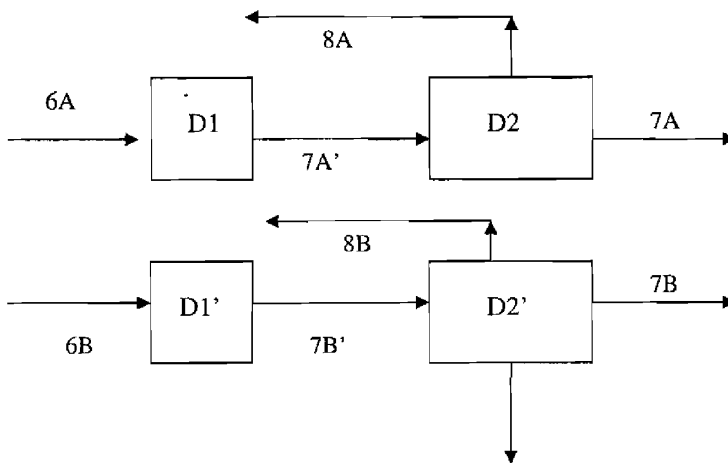


FIG 10

