

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 428**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009 E 17201171 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023 EP 3309139**

54 Título: **Procedimiento para preparación de 2,3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

15.05.2008 GB 0808836

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

12.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW PAUL;
MCGUINESS, CLAIRE;
SMITH, JOHN WILLIAM y
TAYLOR, ANDREW MARK**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 972 428 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparación de 2,3,3,3-trifluoropropeno

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno también es conocido como HFO-123yf, HFC-1234yf o, simplemente, 1234yf. En lo sucesivo, a menos que se indique lo contrario, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se denominará 1234yf. Los procedimientos conocidos para preparar 1234yf generalmente presentan desventajas, tal como bajos rendimientos y/o manipulación de reactivos tóxicos y/o costosos y/o el uso de condiciones extremas y/o la producción de subproductos tóxicos.

Los procedimientos para la preparación de 1234yf se han descrito, por ejemplo, en Journal Fluorine Chemistry (82), 1997, 171-174. En este artículo, el 1234yf se prepara haciendo reaccionar tetrafluoruro de azufre con trifluoroacetilacetona. Sin embargo, este procedimiento solo tiene un interés académico, debido a los peligros implicados en la manipulación de los reactivos y su coste.

Otro procedimiento para la preparación de 1234yf se ha descrito en el documento US-2931840. En este caso, la pirólisis de clorofluorocarbonos C1 con o sin tetrafluoroetileno pretendía crear 1234yf. Sin embargo, los rendimientos descritos fueron muy bajos y, de nuevo, fue necesario manipular productos químicos peligrosos en condiciones extremas. También se esperaba que dicho procedimiento produjera una diversidad de subproductos muy tóxicos.

KNUNYANTS I ET AL: "REACTIONS OF FLUORO OLEFINS. COMMUNICATION 13. CATALYTIC HYDROGENATION OF PERFLUORO OLEFINS", BULLETIN OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR, DIVISION OF CHEMICAL SCIENCES, 1960, páginas 1312-1317, XP000578879 describe un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). El documento WO2008030439 describe un procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas de la estructura CF3CF-CHY, en el que Y puede ser H o F, que comprende hacer reaccionar al menos un reactante fluoropropano de la estructura CF3CFXCFYH1 en el que X puede ser F o H, e Y puede ser F o H, siempre que tanto X como Y no sean ambos F, con una solución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso, no alcohólico, y en presencia de un catalizador de transferencia de fase. El documento WO2008030440 describe un procedimiento para producir CF3CF=CH2 que comprende las etapas de: adición de hidrógeno y CF3CF=CHF a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación; reacción de dicho CF3CF=CHF con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir CF3CHFCH2F; y deshidrohalogenación de CF3CHFCH2F en fase vapor sobre un catalizador seleccionado del grupo que consiste en fluoruro de aluminio; alúmina gamma, alúmina fluorada; metales sobre fluoruro de aluminio; metales sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y cinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados, óxidos de cromo sustituidos por cobalto y trifluoruro de cromo cúbico; carbono, carbono lavado con ácido, carbono activado, materiales carbonosos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono, para producir CF3CF=CH2. El documento WO2007056194 describe procedimientos para producir compuestos orgánicos fluorados, incluyendo hidrofluoropropenos, que comprende preferentemente la conversión de al menos un compuesto de fórmula (I): CF3CHXCH2X (I) a al menos un compuesto de fórmula (II) CF3CZCHZ (II), en el que X es independientemente Cl, Br, I o F, y Z es independientemente H o F.

Además de solucionar las desventajas de los procedimientos conocidos, sería deseable proporcionar un procedimiento nuevo para la preparación de 1234yf que emplee solo materias primas fácilmente disponibles.

El listado o análisis de cualquier documento previamente publicado en esta memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente como un reconocimiento de que el documento sea parte del estado de la técnica ni que sea de conocimiento general.

La invención en cuestión aborda las deficiencias de los procedimientos conocidos para preparar 1234yf proporcionando un procedimiento para la preparación de 1234yf como se define en la reivindicación 1.

Se describe en la presente memoria un procedimiento para la preparación de 1234yf que comprende (a) poner en contacto 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 1216 o HFP) con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación para producir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 236ea); (b) deshidrofluorar 236ea para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 1225ye); (c) poner en contacto 1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (denominado en lo sucesivo en la presente memoria 245eb); y (d) deshidrofluorar 245eb para producir 1234yf.

1225ye existe en forma de los isómeros geométricos E-1225ye y Z-1225ye. A menos que se indique lo contrario, tal como se emplea en la presente memoria, 1225ye se refiere a una mezcla de los isómeros geométricos.

Como se describe en la presente memoria, cada una de las etapas (a) a (d) puede llevarse a cabo por lotes. El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de forma continua. El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo empleando cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación de vapor-líquido agitado. Preferentemente, el aparato está

fabricado con uno o más materiales que son resistentes a la corrosión, por ejemplo, Hastelloy® o Inconel®. Los productos de las etapas (a), (b), (c) y/o (d) se someten a una etapa de purificación. La purificación puede lograrse, por ejemplo, mediante la separación del producto o productos deseados o reactivos mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases y/o lavando con agua o una base acuosa.

- 5 El procedimiento descrito en la presente memoria puede realizarse utilizando una diversidad de topologías de reactores adecuadas. El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de forma continua con las etapas (a), (b), (c) y (d) que se llevan a cabo secuencialmente en ese orden utilizando un reactor separado para cada etapa.

Uno de los procedimientos descritos en la presente memoria, pero no parte de la invención, puede llevarse a cabo de forma semidiscontinua usando un reactor de hidrogenación y un reactor de deshidrofluoración, y con las etapas (a), (b), (c) y (d) siendo realizadas secuencialmente en este orden. En este procedimiento semidiscontinuo, HFP se convierte en 236ea en el reactor de hidrogenación, y 236ea se convierte en 1225ye en el reactor de deshidrofluoración. Ambas reacciones, las etapas (a) y (b), se realizan durante un periodo de tiempo definido, generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 horas, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 horas, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 horas. El 1225ye producido se conserva en un tanque de tampón antes de emplear los mismos reactores de hidrogenación y deshidrofluoración para convertir 1225ye en 245eb, y 245eb en 1234yf, respectivamente. De nuevo, estas reacciones, las etapas (c) y (d), se realizan durante un periodo de tiempo definido, generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 horas, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 horas, por ejemplo, de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 horas.

20 En otra topología de reacción descrita en la presente memoria, pero que no forma parte de la invención, las etapas (a) y (c) del procedimiento pueden llevarse a cabo simultáneamente en el mismo reactor. Se sabe que la hidrogenación de fluoro-olefinas, tales como HFP y 1225ye, es muy exotérmica. Se cree que puede controlarse la naturaleza exotérmica de las reacciones combinando las reacciones de hidrogenación, aprovechando los diferentes valores de reacción y capacidades caloríficas de los productos. Esto presenta las ventajas de un menor coste de capital y una mayor eficacia para el procedimiento descrito en la presente memoria.

El producto de la reacción en la que las etapas (a) y (c) se realizan simultáneamente en el mismo reactor comprende 236ea y 245eb. Estos pueden separarse (por ejemplo, mediante destilación) antes de introducirse en reactores de deshidrofluoración separados para realizar las etapas (b) y (d).

30 Tanto se describe en la presente memoria, pero no parte de la presente invención, que después de cualquier etapa o etapas de purificación para eliminar subproductos no deseados (por ejemplo, CF₃CFHCH₃ (254eb) y/o H₂), puede introducirse una corriente combinada de 236ea y 245eb en un único reactor. Así, las etapas de deshidrofluoración (b) y (d) pueden realizarse simultáneamente en el mismo reactor. Se presume que esto tiene las ventajas de un menor coste de capital y una mayor eficacia para el procedimiento descrito en la presente memoria. Por supuesto, pueden introducirse alimentaciones separadas de 236ea y 245eb procedentes de diferentes reactores de hidrogenación en un único reactor de deshidrofluoración, en el que las etapas (b) y (d) se realizan simultáneamente.

Como se describe en la presente memoria, las reacciones de hidrogenación exotérmicas de la etapa (a) y/o (c), en particular la etapa (a), pueden controlarse mediante el uso de una corriente de gas diluyente. Para evitar dudas, puede utilizarse una corriente de gas diluyente para cada etapa (a) sola, etapa (c) sola o las etapas (a) y (c) combinadas. La corriente de gas diluyente puede ser un gas, tal como nitrógeno o 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a), un exceso de una o más cargas de alimentación (por ejemplo, HFP y/o 1225ye), o uno o ambos productos procedentes de las etapas (a) y (c), 245eb o 236ea.

La siguiente descripción de las condiciones preferentes, catalizadores, etc., para las etapas (a) y (c) es aplicable a todas las topologías de reactores (por ejemplo, las descritas anteriormente) que pueden utilizarse para realizar el procedimiento de la invención descrito en la presente memoria.

45 Las reacciones de hidrogenación en las etapas (a) y (c) pueden realizarse en fase líquida o de vapor, preferentemente en la fase de vapor. Puede utilizarse una temperatura de aproximadamente -50 a aproximadamente 275 °C para las etapas (a) y (c). Las temperaturas preferidas para la hidrogenación en fase líquida son de aproximadamente -50 a aproximadamente 50 °C, por ejemplo, de aproximadamente 15 a aproximadamente 40 °C. Las temperaturas preferidas para la hidrogenación de la fase de vapor son de aproximadamente 0 a aproximadamente 250 °C, tal como de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 °C.

Las etapas (a) y (c) pueden realizarse en presencia de un disolvente aprótico polar fluorado, en particular cuando se realizan en fase líquida. Los disolventes adecuados incluyen HFC (por ejemplo, 134a) y PFC (por ejemplo, perfluorodecalina).

55 Las reacciones de hidrogenación en las etapas (a) y (c) pueden realizarse a presión atmosférica, sub- o superatmosférica, preferentemente a presión superatmosférica. Por ejemplo, la hidrogenación puede realizarse en una presión de aproximadamente 0 a aproximadamente 40 bar, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 bar, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 bar.

La proporción de hidrógeno:1216 en la etapa (a) y de hidrógeno:1225ye en la etapa (c) es, de modo adecuado, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 40:1, tal como de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1, preferentemente de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 10:1, por ejemplo, de 1,5:1 a aproximadamente 5:1.

- 5 Puede utilizarse cualquier catalizador de la hidrogenación adecuado en las etapas (a) y (c), que incluyen catalizadores que comprenden un metal de transición. Los catalizadores de la hidrogenación de metal de transición preferidos incluyen los que comprenden Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru y sus mezclas. Estos catalizadores pueden estar sobre un soporte (por ejemplo, sobre óxido de aluminio, óxido de titanio, sílice, óxido de circonio (o sus fluoruros), fluoruro de calcio, carbono o sulfato de bario) o no tener soporte (por ejemplo, esponja de paladio o Ni Raney). El paladio con un soporte de carbono (Pd/C) es actualmente un catalizador de la hidrogenación preferido para las etapas (a) y (c).
- 10 El catalizador de la hidrogenación generalmente se emplea en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30 % en peso, basándose en el peso total de los componentes que conforman las etapas (a) y (c), tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 %. Cuando se emplea Pd/C como catalizador, el Pd está presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 % en peso del catalizador, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 %.
- 15 El tiempo de contacto para el hidrógeno y el catalizador con 1216 y 1225ye en las etapas (a) y (c) es, de forma adecuada, de aproximadamente 1 a aproximadamente 200 segundos, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 segundos. La siguiente descripción de las condiciones, reactivos, catalizadores, etc., preferentes para las etapas (b) y (c) es aplicable a todas las topologías de reactores (por ejemplo, las descritas anteriormente en la presente memoria) que pueden utilizarse para realizar el procedimiento de la invención.
- 20 Las etapas (b) y (d) del procedimiento de la invención pueden realizarse bajo cualquier condición de reacción adecuada que sea eficaz para deshidrofluorar 236ea para producir 1225ye y/o 245eb para producir 1234yf. De acuerdo con la presente invención, la deshidrofluoración se lleva a cabo en la fase líquida utilizando una base y en un disolvente que comprende agua y un disolvente apriótico polar, opcionalmente en presencia de un codisolvente o diluyente, y a una temperatura comprendida entre -20 y 250°C aproximadamente.
- 25 El procedimiento puede realizarse a presión atmosférica, sub- o superatmosférica, preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 bar absolutos.

La deshidrofluoración puede inducirse térmicamente, mediarse por bases y/o puede catalizarse por cualquier catalizador adecuado. Entre los catalizadores adecuados se encuentran el éter corona o una sal de amonio cuaternario.

- 30 Un procedimiento para realizar la deshidrofluoración en las etapas (b) y (d) puede ser poner en contacto 236ea y 245eb con un catalizador basado en óxido de cromo, tal como se describe en los documentos EP-A-0602605, EP-A-0773081, EP-A-967074, WO 98/10862 y WO 2006/106353 (por ejemplo, catalizador de cinc/óxido de cromo).

- 35 La expresión "catalizador de cinc/óxido de cromo" significa cualquier catalizador que comprende cromo o un compuesto de cromo y cinc o un compuesto de cinc. Generalmente, el cromo o compuesto de cromo presente en los catalizadores de cinc/óxido de cromo es un óxido, oxifluoruro o fluoruro de cromo, tal como óxido de cromo.

- 40 La cantidad total de cinc o compuesto de cinc presente en los catalizadores de cinc/óxido de cromo de la invención generalmente es de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 25 %, preferentemente de 0,1 % a aproximadamente 25 %, de forma conveniente de 0,01 % a 6 % de cinc, y en algunas realizaciones preferentemente de 0,6 % en peso a aproximadamente 25 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente 1 a 10 % en peso del catalizador, más preferentemente de aproximadamente 2 a 8 % en peso del catalizador, por ejemplo, de aproximadamente 4 a 6 % en peso del catalizador. En otras realizaciones, el catalizador comprende, de forma conveniente, de 0,01 % a 1 %, más preferentemente de 0,05 % a 0,5 % de cinc.

- 45 La cantidad preferente depende de una serie de factores, tales como la naturaleza del cromo o compuesto de cromo y/o cinc o compuesto de cinc y/o la manera en la que se fabrica el catalizador. Estos factores se describen con más detalle a continuación en la presente memoria.

Debe entenderse que la cantidad de cinc o de compuesto de cinc indicada en la presente memoria se refiere a la cantidad de cinc elemental, tanto si está presente como cinc elemental como en forma de un compuesto de cinc.

- 50 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo pueden incluir un metal adicional o uno de sus compuestos. Generalmente, el otro metal es un metal divalente o trivalente, preferentemente seleccionado de níquel, magnesio, aluminio y sus mezclas. Generalmente, el otro metal está presente en una cantidad de 0,01 % en peso a aproximadamente 25 % en peso del catalizador, preferentemente de aproximadamente 0,01 a 10 % en peso del catalizador. Otras realizaciones pueden comprender al menos aproximadamente 0,5 % en peso o al menos aproximadamente 1 % en peso del otro metal.

- 55 Los catalizadores de zinc/cromo pueden ser amorfos. Esto significa que no es necesario que el catalizador muestre unas características cristalinas sustanciales cuando se analice, por ejemplo, mediante difracción de rayos X.

- 5 Como alternativa, los catalizadores pueden ser parcialmente cristalinos. Esto significa que de 0,1 a 50 % en peso del catalizador está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc. Si se emplea un catalizador parcialmente cristalino, este preferentemente contiene de 0,2 a 25 % en peso, más preferentemente de 0,3 a 10 % en peso, aún más preferentemente de 0,4 a 5 % en peso del catalizador en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de cinc.
- Durante el uso de una reacción de deshidrofluoración, el grado de cristalinidad puede cambiar. Así, es posible que un catalizador de la invención tenga un grado de cristalinidad según se definió anteriormente antes de su uso en una reacción de deshidrofluoración y que tenga un grado de cristalinidad no incluido en estos intervalos durante o después de su uso en una reacción de deshidrofluoración.
- 10 El porcentaje de material cristalino en los catalizadores de la invención se puede determinar por medio de cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. Los métodos adecuados incluyen las técnicas de difracción de rayos X (XRD).
- 15 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo generalmente tienen un área superficial de al menos 50 m²/g y preferentemente de 70 a 250 m²/g, y lo más preferentemente de 100 a 200 m²/g, antes de someterse a un pretratamiento con una especie que contenga fluoruro, tal como fluoruro de hidrógeno o un hidrocarburo fluorado. Durante este pretratamiento, que se describe con más detalle en la presente memoria a continuación, al menos algunos de los átomos de oxígeno en el catalizador son sustituidos por átomos de flúor.
- 20 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo generalmente tienen un equilibrio ventajoso entre los niveles de actividad y selectividad. Preferentemente, también tienen un grado de robustez química que significa que tienen una vida de trabajo relativamente larga. Los catalizadores de la invención preferentemente también tienen una resistencia mecánica que permite una manipulación relativamente fácil, por ejemplo, pueden cargarse en reactores o descargarse de reactores utilizando técnicas conocidas.
- 25 Los catalizadores de cinc/óxido de cromo pueden proporcionarse en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, pueden proporcionarse en forma de gránulos o microgránulos con un tamaño apropiado para su uso en un lecho fijo o en un lecho fluidizado. Los catalizadores pueden tener o no un soporte. Si el catalizador tiene un soporte, los soportes adecuados incluyen AlF₃, óxido de aluminio fluorado, o carbono activado.
- Los catalizadores de cinc/óxido de cromo incluyen las formas potenciadas de estos catalizadores, que incluyen los que contienen una acidez y/o basicidad de Brønsted y/o Lewis potenciada.
- 30 Los catalizadores amorfos que pueden utilizarse pueden obtenerse mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica para producir catalizadores amorfos con base de óxido de cromo. Los procedimientos adecuados incluyen la coprecipitación de disoluciones de cinc y nitratos de cromo tras la adición de hidróxido de amonio. Como alternativa, puede utilizarse la impregnación sobre una superficie del cinc o uno de sus compuestos sobre un catalizador de óxido de cromo amorfo.
- 35 Otros procedimientos para preparar los catalizadores de cinc/óxido de cromo amorfos incluyen, por ejemplo, la reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo, un cromato, dicromato, en particular dicromato de amonio, para producir cromo (III), mediante cinc metálico, seguido de una coprecipitación y un lavado; o la mezcla de los compuestos sólidos del compuesto de cromo (VI) y el compuesto de cinc, por ejemplo, acetato de cinc u oxalato de cinc, y el calentamiento de la mezcla a alta temperatura para que se produzca la reducción del compuesto de cromo (VI) al óxido de cromo (III) y la oxidación del compuesto de cinc para producir óxido de cinc.
- 40 El cinc puede introducirse en el interior y/o sobre el catalizador de óxido de cromo amorfo en forma de un compuesto, por ejemplo, un haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido, dependiendo al menos hasta cierto punto de la técnica de preparación del catalizador empleada. En el caso en que la preparación del catalizador amorfo sea mediante impregnación de un óxido de cromo, un óxido de cromo halogenado o un oxihaluro de cromo, el compuesto preferentemente es una sal soluble en agua, por ejemplo, un haluro, nitrato o carbonato, y se emplea como una suspensión o disolución acuosa. Como alternativa, los hidróxidos de cinc y cromo pueden coprecipitarse (por ejemplo, mediante el uso de una base, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio) y después convertirse en los óxidos para preparar el catalizador amorfo. La mezcla y la trituración de un compuesto de cinc insoluble con el catalizador de óxido de cromo básico proporciona otro procedimiento de preparación del precursor del catalizador amorfo. Un procedimiento para fabricar un catalizador amorfo basado en un oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto
- 45 de cinc a un haluro de cromo hidratado.
- 50 La cantidad de zinc o de un compuesto de zinc introducido en el precursor de catalizador amorfo depende del procedimiento de preparación empleado, se cree que el catalizador de trabajo tiene una superficie que contiene cationes de zinc situados en una red que contiene cromo, por ejemplo óxido de cromo, oxihaluro o red de haluro. Así, la cantidad de cinc o de compuesto de cinc necesario generalmente es menor para los catalizadores fabricados mediante impregnación que para los catalizadores fabricados por medio de otros procedimientos, tales como coprecipitación, que también contienen cinc o un compuesto de cinc en localizaciones que no están sobre la superficie.
- 55

Cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente, u otros procedimientos, puede emplearse para la preparación de los catalizadores amorfos.

Los catalizadores de cinc/óxido de cromo descritos en la presente memoria generalmente se estabilizan mediante un tratamiento térmico antes del uso, de modo que sean estables bajo las condiciones ambientales a las que se exponen durante el uso. Esta estabilización a menudo es un procedimiento en dos etapas. En la primera etapa, el catalizador se estabiliza mediante un tratamiento con calor en nitrógeno o un entorno de nitrógeno/aire. En la técnica, esta etapa a menudo se denomina "calcincación". Después los catalizadores de la fluoración generalmente se estabilizan frente al fluoruro de hidrógeno mediante un tratamiento término en fluoruro de hidrógeno. A menudo esta etapa se denomina "prefluoración". Mediante el control cuidadoso de las condiciones bajo las cuales se realizan estas dos etapas de tratamiento térmico se puede inducir la cristalinidad en el catalizador en un grado controlado.

Por ejemplo, un catalizador amorfo puede tratarse térmico a una temperatura de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 °C, preferentemente de aproximadamente 400 a 600 °C, más preferentemente de 500 a 590 °C, por ejemplo, 520, 540, 560 o 580 °C, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas, por ejemplo, de aproximadamente 4 horas, en una atmósfera adecuada. Las atmósferas adecuadas bajo las cuales puede realizarse este tratamiento con calor incluyen una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tenga un nivel de oxígeno de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en v/v en nitrógeno. También pueden utilizarse otros entornos oxidantes. Por ejemplo, los entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a los que contienen una fuente de nitrato, CrO₃ u O₂ (por ejemplo, aire). Esta etapa de tratamiento con calor puede realizarse además o en lugar de la etapa de calcincación que generalmente se emplea en la técnica anterior para producir catalizadores amorfos.

Las condiciones para la etapa de prefluoración pueden seleccionarse de modo que induzcan un cambio en la cristalinidad del catalizador o de modo que no induzcan este cambio. Los inventores de la presente han descubierto que el tratamiento térmico del precursor del catalizador a una temperatura de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 °C, preferentemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C, a presión atmosférica o superatmosférica durante un periodo de tiempo de aproximadamente 1 a aproximadamente 16 horas en presencia de fluoruro de hidrógeno, opcionalmente en presencia de otro gas, tal como aire, puede producir un catalizador en el que la cristalinidad es como se definió anteriormente, por ejemplo, de 0,1 a 8,0 % en peso del catalizador (generalmente de 0,1 a menos de 8,0 % en peso del catalizador), y está en forma de uno o más compuestos cristalinos de cromo y/o uno o más compuestos cristalinos de al menos otro metal.

Los expertos en la técnica apreciarán que variando las condiciones descritas anteriormente, tal como variando la temperatura y/o el tiempo y/o la atmósfera bajo la cual se realiza el tratamiento, se puede variar el grado de cristalinidad del catalizador. Generalmente, por ejemplo, pueden prepararse catalizadores con grados de cristalinidad más altos (por ejemplo, de 8 a 50 % en peso del catalizador) aumentando la temperatura y/o aumentando el tiempo de calcincación y/o aumentando la naturaleza oxidante de la atmósfera bajo la cual se está realizando el pretratamiento del catalizador.

La variación en la cristalinidad del catalizador como una función de la temperatura, el tiempo y la atmósfera de la calcincación se ilustra en la siguiente tabla, que muestra una serie de experimentos en los que 8 g de muestras de un catalizador de cinc al 6 %/óxido de cromo se sometieron a una calcincación a través de una gama de condiciones y se determina el nivel de cristalinidad inducida mediante difracción de rayos X.

Tiempo de calcincación (t, horas)	Temperatura de calcincación (T, °C)	Atmósfera de nitrógeno:aire (D, v/v)	% contenido en Cr ₂ O ₃ cristalino
4	400,0	15	1
4	400,0	15	1
2	450,0	20	9
6	350,0	20	0
2	450,0	10	18
2	350,0	10	0
6	450,0	20	20
6	350,0	10	0

Tiempo de calcinación (t, horas)	Temperatura de calcinación (T, °C)	Atmósfera de nitrógeno:aire (D, v/v)	% contenido en Cr ₂ O ₃ cristalino
6	450,0	10	30
4	400,0	15	1
2	350,0	20	0

El tratamiento de prefluoración suele tener el efecto de reducir la superficie del catalizador. Después del tratamiento de perfluoración, los catalizadores de la invención generalmente presentan un área superficial de 20 a 200 m²/g, tal como de 50 a 150 mg²/g, por ejemplo, menor que aproximadamente 100 m²/g.

- 5 Cuando está en uso, el catalizador de óxido de cromo puede regenerarse o reactivarse periódicamente calentando el aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire puede utilizarse como una mezcla con un gas inerte, tal como nitrógeno, o con fluoruro de hidrógeno, que emerge caliente del procedimiento de tratamiento del catalizador y puede utilizarse directamente en los procedimientos de fluoración que emplean el catalizador reactivado.
- 10 Cualquier catalizador empleado en las etapas (b) y (d) puede usarse en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 % en peso, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 %, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 %, basándose en el peso de los compuestos orgánicos (por ejemplo, 236ea y/o 245eb).

15 Las etapas (b) y (d) preferentemente se realizan a una presión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 25 bar o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 bar, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 bar (por ejemplo, de 1 a 5 bar). Como se describe en la presente memoria, el tiempo de contacto para 236ea y/o 245eb con el catalizador en la deshidrofluoración catalizada en las etapas (b) y (d) es, de forma adecuada, de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 segundos, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 400 segundos.

- 20 Como se describe en la presente memoria, las etapas de deshidrofluoración (b) y (d) pueden realizarse en presencia de fluoruro de hidrógeno (HF). Por ejemplo, puede estar presente el HF formado por la deshidrofluoración de 236ea y/o 245eb y/o puede estar presente HF de una alimentación distinta. Puede resultar deseable emplear una cierta cantidad de HF para evitar y/o retrasar la descomposición excesiva de la alimentación de productos orgánicos y/o la carbonización del catalizador en las etapas (b) y (d). Como alternativa, las etapas (b) y (d) pueden realizarse en ausencia de HF y/o el HF puede retirarse del reactor para ayudar a conducir la reacción o reacciones de deshidrofluoración.

30 Cuando HF está presente en la etapa (b) y (d), la proporción molar de HF:productos orgánicos (por ejemplo, 236ea y/o 245eb) preferentemente es de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 50:1, tal como de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 40:1, por ejemplo, de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 30:1 o de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:1 (por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 10:1).

El procedimiento para realizar la deshidrofluoración en las etapas (b) y (d) de acuerdo con la presente invención es poner en contacto 236ea o 245eb con una base (deshidrofluoración mediada por bases). Preferentemente, la base es una amida o hidróxido de un metal (preferentemente una amida o hidróxido de un metal básico, por ejemplo, una amida o hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo).

- 35 A menos que se indique lo contrario, tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "hidróxido de un metal alcalino" se refiere a un compuesto o una mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio. De modo similar, la expresión "amida de un metal alcalino" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de amida de litio, amida de sodio, amida de potasio, amida de rubidio y amida de cesio.
- 40 A menos que se indique lo contrario, tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "hidróxido de un metal alcalinotérreo" se refiere a un compuesto o una mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de berilio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario. De modo similar, la expresión "amida de un metal alcalinotérreo" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de amida de berilio, amida de magnesio, amida de calcio, amida de estroncio y amida de bario.
- 45 El tiempo de reacción para el procedimiento de deshidrofluoración mediada por bases puede variar a través de un amplio intervalo. Sin embargo, el tiempo de reacción generalmente se encontrará en la región de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 horas, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 horas, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas.

Por supuesto, los expertos en la técnica apreciarán que las condiciones preferentes (por ejemplo, temperatura, presión y tiempo de reacción) para realizar la deshidrofluoración mediada por bases puede variar dependiendo de una serie de factores, tales como la naturaleza de la base que se está empleando y/o la presencia de un catalizador, etc.

5 El procedimiento de deshidrofluoración mediada por bases de las etapas (b) y (d) se realiza en presencia de un disolvente. El disolvente comprende agua y un disolvente aprótico polar, aunque pueden utilizarse muchos otros disolventes adicionales. En algunas realizaciones, pueden preferirse disolventes tales como alcoholes (por ejemplo, propan-1-ol), dioles (por ejemplo, etilenglicol) y polioles, tales como polietilenglicol (por ejemplo, PEG200 o PEG300). Estos disolventes pueden emplearse solos o en combinación. Los ejemplos de disolventes apróticos polares incluyen diglima, sulfolano, dimetilformamida (DMF), dioxano, acetonitrilo, hexametilfosforamida (HMPA), sulfóxido de dimetilo (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP). El punto de ebullición del disolvente preferentemente debe ser tal que no genere una presión excesiva bajo las condiciones de reacción.

Una base preferente es un hidróxido de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, más preferentemente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y lo más preferentemente hidróxido de potasio.

15 Otra base preferente es un hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, más preferentemente hidróxido de calcio. La base generalmente está presente en una cantidad de 1 a 50 % en peso, basándose en el peso total de los componentes que conforman las etapas (b) y (d). Preferentemente, la base está presente en una cantidad de 5 a 30 % en peso.

20 Como se ha mencionado anteriormente, la deshidrofluoración mediada por bases emplea agua y un disolvente aprótico polar como disolvente.

Así, la reacción de deshidrofluoración utiliza una disolución acuosa de al menos una base, tal como un hidróxido de metal alcalino (o alcalinotérreo). Sin embargo, puede emplearse un codisolvente o diluyente, por ejemplo, para modificar la viscosidad del sistema, para actuar como fase preferida para los subproductos de la reacción, o para aumentar la masa térmica. Los codisolventes o diluyentes útiles incluyen los que no son reactivos ni afectan negativamente al equilibrio o la cinética del procedimiento, e incluyen alcoholes, tales como metanol y etanol; dioles, tales como etilenglicol; éteres, tales como éter dietílico, éter dibutílico; ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo y similares; alcanos lineales, ramificados y cíclicos, tales como ciclohexano, metilciclohexano; diluyentes fluorados, tales como hexafluoroisopropanol, perfluorotetrahidrofurano y perfluorodecalina.

30 La deshidrofluoración mediada por bases de las etapas (b) y (d) se realiza preferentemente en presencia de un catalizador. El catalizador es preferentemente un catalizador de transferencia de fase que facilita la transferencia de compuestos iónicos a una fase orgánica desde, por ejemplo, una fase acuosa. Si se emplea agua como disolvente, estará presente una fase acuosa o inorgánica como consecuencia del hidróxido de metal alcalino, y estará presente una fase orgánica como resultado del fluorocarbono. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes diferentes. Aunque los diversos catalizadores de transferencia de fase pueden actuar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no determina su utilidad en la presente invención, con la condición de que faciliten la reacción de deshidrofluoración. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro, y generalmente se selecciona del grupo que consiste en éteres de corona, sales de onio, criptandos y polialquilenglicoles y sus derivados (por ejemplo, sus derivados fluorados).

40 Debe utilizarse una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase para realizar la reacción deseada, para influir en la selectividad de los productos deseados o para potenciar el rendimiento; esta cantidad puede ser determinada mediante experimentación limitada tras haber seleccionado los reactantes, las condiciones del procedimiento y el catalizador de transferencia de fase. Generalmente, la cantidad de catalizador utilizado con relación a la cantidad de compuesto orgánico en las etapas (b) y (d) presente es de 0,001 a 20 % molar, tal como de 0,01 a 10 % molar, por ejemplo, de 0,05 a 5 % molar.

45 Los éteres de corona son moléculas cíclicas en las que los grupos éteres están conectados mediante enlaces dimetileno. Los éteres de corona forman una estructura molecular que se cree que es capaz de recibir o fijar el ion de metal alcalino del hidróxido y así facilitar la reacción. Los éteres de corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6 (en especial en combinación con hidróxido de potasio), 15-corona-6 (en especial en combinación con hidróxido de sodio) y 12-corona-4 (en especial en combinación con hidróxido de litio).

50 También son útiles los derivados de los anteriores éteres de corona, tal como dibencil-18-corona-6, dicitlohexanil-18-corona-6, dibencil-24-corona-8 y dibencil-12-corona-4. Otros compuestos análogos a los éteres de corona que son útiles para el mismo fin son los compuestos que se diferencian por la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donadores, en particular N o S. También pueden utilizarse los derivados fluorados de todos los anteriores.

55 Los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la deshidrofluoración mediada por bases como catalizadores de transferencia de fase. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman uniendo estructuras de cabeza de puente con cadenas que contienen átomos donadores separados de forma adecuada. Los átomos donantes de los puentes pueden ser todos O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos donantes

mixtos, en los que las cadenas puente contienen combinaciones de estos átomos donadores. Los criptandos adecuados incluyen moléculas bicíclicas que resultan de la unión de cabezas de puente de nitrógeno con cadenas de grupos (-OCH₂CH₂-), por ejemplo, como en [2.2.2]criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano, disponibles bajo la marca Kryptand 222 y Kryptofix 222).

- 5 Las sales de onio que pueden usarse como catalizadores en el procedimiento mediado por bases de la etapa (iii) incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario, que pueden representarse por las fórmulas $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+ Z^-$ y $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+ Z^-$, respectivamente. En estas fórmulas, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representa típicamente, de forma independiente, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (p. ej., fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (p. ej., bencilo o fenilo sustituido por alquilo C₁₋₁₀), y Z^- es un grupo halilo (p. ej., bencilo o fenilo sustituido por alquilo C₁₋₁₀). p. ej., fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (p. ej., bencilo o fenilo sustituido por alquilo C₁₋₁₀), y Z^- es un haluro u otro contraión adecuado (p. ej., sulfato de hidrógeno).

10 Los ejemplos específicos de estas sales de fosfonio y sales de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible en el mercado con las marcas Aliquat 336 y Adogen 454), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, sulfato de hidrógeno de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Se prefiere el cloruro de benciltrietilamonio para su uso bajo condiciones fuertemente básicas.

15 Otras sales de onio útiles incluyen las que presentan estabilidades a alta temperatura (por ejemplo hasta unos 200 °C), por ejemplo, sales de 4-dialkilaminopiridinio, cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfina]iminio y cloruro de tetrakis[tris(dimetilamino)fosfino]fosfonio. Estos dos últimos compuestos también se consideran estables en presencia de hidróxido de sodio caliente concentrado y, por lo tanto, pueden ser particularmente útiles.

20 Los compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase pueden representarse con la fórmula $R^6 O (R^7 O)_m R^7$, en la que R^5 es un grupo alquilo C₁₋₁₀, cada uno de R^6 y R^7 son independientemente H, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo bencilo o fenilo sustituido con alquilo C₁₋₁₀), y m es un número entero de al menos 2. Preferentemente, ambos R^6 y R^7 son los mismos, por ejemplo, ambos pueden ser H.

25 Estos polialquilenglicoles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol, monoalquil glicol éteres, tales como monometil, monoetil, monopropil y monobutil éteres de estos glicoles, dialquil éteres, tales como tetraetilenglicol dimetil éter y pentaetilenglicol dimetil éter, fenil éteres, bencil éteres de estos glicoles, y polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol (peso molecular medio de aproximadamente 300) y polietilenglicol (peso molecular medio de aproximadamente 400) y dialquil (por ejemplo, dimetil, dipropil, dibutil) éteres de dichos polialquilenglicoles.

30 Las combinaciones de catalizadores de transferencia de fase pertenecientes a uno de los grupos descritos anteriormente también pueden ser útiles, así como las combinaciones o mezclas de más de un grupo. Los éteres de corona y las sales de amonio cuaternario son los grupos actualmente preferidos de catalizadores, por ejemplo, 18-corona-6 y sus derivados fluorados, y cloruro de benciltrietilamonio.

35 De acuerdo con la presente invención, el producto para cada etapa se purifica antes de hacerse reaccionar en la etapa posterior. La purificación puede lograrse mediante la separación del producto deseado en cada etapa de cualquier otro producto o reactivo mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases y/o lavando con agua o una base acuosa. Por ejemplo, el 236ea producido en la etapa (a) puede separarse mediante destilación del hidrógeno y cualquier 1216 remanente antes de introducirse en un reactor para la etapa de deshidrofluoración (b).

40 Como también se describe en la presente, pero no como parte de la invención, cuando las etapas (a) y (c) se realizan en el mismo reactor, el producto de este reactor puede introducirse en uno o más reactores para realizar las etapas (b) y (d) sin la purificación de los productos de las etapas (a) y (c). Sin embargo, preferentemente el 236ea y 245eb producido se separan (por ejemplo, mediante destilación o cualquier otro procedimiento adecuado) del hidrógeno y cualquier 1216 y 1225e remanente producido en las etapas (a) y (c) y se introducen en un reactor para las etapas de deshidrofluoración (b) y (d). Si las etapas (b) y (d) no se combinan, 236ea y 245eb después pueden separarse entre sí antes de introducirlos en los reactores para realizar las etapas (b) y (d) por separado.

45 Las Figuras 1 a 3 ilustran un procedimiento descrito en la presente memoria, en el que las etapas de hidrogenación (a) y (c) se realizan de modo continuo en el mismo equipo (véase la Figura 1), y las etapas de deshidrofluoración (b) y (d) se realizan de modo continuo en el mismo equipo (véase la Figura 2).

50 Tal como se muestra en la Figura 1, HFP y R1225e pueden introducirse al mismo tiempo que el hidrógeno en un reactor de hidrogenación, generalmente junto con un reciclado que sirve para reducir el impacto de la exotermia que resulta de la reacción de hidrogenación. También puede emplearse un refrigerante para reducir el impacto de la exotermia.

Los gases de emisión del reactor pueden condensarse parcialmente, y el vapor se recircula mediante cualquier dispositivo adecuado (por ejemplo, un soplador, un compresor o un eyector) hacia la entrada del reactor de hidrogenación. El líquido condensado después puede bombearse, opcionalmente a través de un tanque de bombeo/almacenamiento de fluoropropano, hacia una columna de destilación (indicada en la figura 1 como destilador del producto de la etapa de hidrogenación).

Una fracción de la parte superior que contiene los fluoropropenos más volátiles generalmente se recicla hacia el reactor de hidrogenación. Opcionalmente, la operación del destilador del producto de la etapa de hidrogenación puede ajustarse para reciclar una proporción de los fluoropropanos que sirven para diluir la exotermia del reactor de hidrogenación. También puede realizarse una purga del reciclado del reactor de hidrogenación y combinarse con la salida del reactor de deshidrofluoración (véase la figura 2). Los productos de fluoropropano menos volátiles de la hidrogenación (236ea y 245eb) pueden extraerse de la columna como una fracción en la parte inferior, como (i) un líquido que se vuelve a volatilizar, o (ii) como un vapor extraído de una zona hacia la parte inferior del destilador.

Tal como se muestra en la Figura 2, los productos volatilizados de la hidrogenación (236ea y 245eb) pueden mezclarse con el reciclado procedente de la etapa de deshidrofluoración. Después de calentar hasta la temperatura de reacción, estos se introducen en el reactor de deshidrofluoración. Si se desea, el reactor individual mostrado en el diagrama de flujo puede sustituirse por dos o más reactores o zonas de reacción para optimizar las condiciones de las diversas reacciones de deshidrofluoración.

Tal como se mencionó anteriormente, la salida del reactor o reactores de deshidrofluoración puede combinarse con la purga del reciclado del reactor de hidrogenación antes de la eliminación del HF, que se genera en el reactor o reactores de deshidrofluoración y que puede estar presente como coalimentación para el reactor o reactores de deshidrofluoración. La eliminación del HF se logra tal como se muestra en la Figura 2 mediante un procedimiento de lavado, por ejemplo, un lavado con agua. Sin embargo, pueden utilizarse otros procedimientos adecuados para eliminar el HF, tal como una destilación azeotrópica.

Después de la eliminación del HF y del secado (por ejemplo, con H_2SO_4 en una torre de secado), el producto bruto después generalmente se envía a través de un condensador de gases de emisión y un recipiente de recolección hacia un destilador de reciclado de deshidrofluoración. Aquí los fluoropropanos no convertidos menos volátiles se trasladan hacia la parte inferior del destilador y se reciclan hacia el reactor, y el producto bruto de fluoropropano deseado (que contiene 1225ye y 1234yf) se extrae del destilador como una fracción en la parte superior.

Tal como se muestra en la Figura 3, los fluoropropenos brutos generalmente se bombean, opcionalmente a través de un tanque de bombeo/almacenamiento de fluoropropano, hacia una primera columna de destilación (indicada como destilador de 1225ye en la figura 3) que retira el 1225ye como una fracción de la parte inferior para volver a reciclarlo hacia la reacción de hidrogenación. Se extrae del destilador una fracción de la parte superior que contiene 1234yf y después puede trasladarse a un destilador de ligeros para purificar el 1234yf, por ejemplo, mediante la eliminación de los componentes volátiles.

La invención se ilustrará con más detalle en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo Comparativo 1: Hidrogenación de HFP y Z-1225ye

Un reactor tubular de aproximadamente 1,25 cm (0,5 pulgadas) de diámetro y 20 cm de longitud se cargó con 10 g de un catalizador de Pd/C al 0,5 % húmedo. El reactor se encontraba alojado dentro de un horno con ventiladores. Se colocaron termopares en la entrada y la salida del reactor en contacto íntimo con el catalizador. Una vez dentro del horno, el reactor se conecta a una alimentación de nitrógeno, hidrógeno y compuestos orgánicos. Estos flujos de alimentación se ajustaron y se controlaron por medio de controladores de flujo de masas.

Antes de su utilización, el catalizador se secó primero en una corriente de nitrógeno (95 ml/min) a 110°C. Se consideró que el catalizador estaba seco cuando ambos termopares internos indicaron aproximadamente 110°C. Después el catalizador se redujo mediante la introducción de hidrógeno (5 ml/min) en la corriente de nitrógeno y el mantenimiento de la temperatura de 110 °C durante 2 horas. Después la temperatura aumentó hasta 150 °C durante 30 minutos más.

Se preparó una mezcla de alimentación de compuestos orgánicos de hexafluoropropeno al 48,5 % molar (1216) y Z-3,3,3,2,1-pentafluoropropeno al 51,5 % molar (Z-1225ye). Después se hicieron pasar a través del reactor mezclas de esta alimentación con hidrógeno y nitrógeno, y se pusieron en contacto con el catalizador. Se extrajeron periódicamente muestras de los gases que salían del reactor y se analizaron mediante GC y GC-MS. Estos instrumentos se calibraron utilizando patrones conocidos. Los resultados de una serie de experimentos con diferentes composiciones de alimentación se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Flujos de alimentación (ml/min)			Temperatura de entrada (°C)	Composición de los gases de emisión del reactor (% molar)					
N ₂	H ₂	orgánicos		HFP	Z1225ye	254eb*	245eb	236ea	otros
157,5	11	10,4	51	6,9	5,7	8,8	35,5	41,5	1,6
108	5,16	10,3	51	35,89	22,95	5,28	15,52	18,14	2,22
108	5,16	10,3	51	28,64	22,55	5,16	17,71	24,26	1,67
108	5,47	7,93	51	28,13	23,82	7,17	20,17	17,84	2,87
108	2,53	7,43	51	37,58	33,87	2,21	9,10	16,08	1,16
108	0,77	7,62	51	45,42	41,17	0,58	3,88	7,72	1,23

* CF₃CFHCH₃

Ejemplo Comparativo 2: Deshidrofluoración de 236ea

5 Una muestra de 2 g de un catalizador amorfo compuesto de Zn al 6 % en peso sobre óxido de cromo se cargó en un tubo de reacción Inconel® de 15 cm x 1,25 mm instalado dentro de un horno tubular. Este catalizador se secó a 250°C durante 1 hora y, a continuación, se prefluoró con N₂: HF 6:1 durante 1 hora a 250 °C antes de aumentar la temperatura hasta 380 °C, en cuyo momento se detuvo el flujo del diluyente de nitrógeno. Después de aproximadamente 18 horas, la alimentación de HF se cerró y el reactor se enfrió hasta 220-240 °C.

10 Después de la prefluoración, se estudió la deshidrofluoración de 236ea como una función de la temperatura y la proporción de HF:236. Los caudales de gas de alimentación se seleccionaron de forma que se alcanzara un tiempo de contacto de aproximadamente 5 segundos entre el catalizador y la mezcla de alimentación. Se estudiaron las proporciones de HF:236 en el intervalo de 0-0. En cada temperatura se dejó que el sistema se equilibrara durante aproximadamente 20 minutos antes de extraer muestras de los gases de emisión del reactor a cada temperatura para el análisis mediante GC o GC-MS según se describió anteriormente para el Ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la Tabla 2.

15

Tabla 2

Temperatura (°C)	Proporción HF:236ea	Conversión de 236ea (%)	Z-1225ye (%)	E-1225ye (%)	Selectividad (% de Z+E)
240,0	0,0	26,5	24,0	2,2	99,1
260,0	0,0	42,9	38,2	4,2	98,8
280,0	0,0	75,8	65,9	7,9	97,4
300,0	0,0	89,3	77,0	10,3	97,7
320,0	0,0	94,7	80,2	12,1	97,5
240,0	2,5	3,0	0,1	0,0	2,7
260,0	2,5	2,8	0,5	0,1	19,6
280,0	2,5	5,4	3,2	0,4	66,7
300,0	2,5	21,2	17,1	2,1	90,7

ES 2 972 428 T3

Temperatura (°C)	Proporción HF:236ea	Conversión de 236ea (%)	Z-1225ye (%)	E-1225ye (%)	Selectividad (% de Z+E)
320,0	2,5	56,1	46,8	6,6	95,3
340,0	2,5	82,2	67,6	10,6	95,2
360,0	2,5	90,0	72,2	11,8	93,4
380,0	2,5	94,0	73,7	12,6	91,8
240,0	5,0	2,5	0,0	0,0	0,8
260,0	5,0	2,3	0,2	0,0	7,7
280,0	5,0	2,4	0,8	0,1	38,5
300,0	5,0	8,2	4,6	0,6	63,2
320,0	5,0	23,4	18,0	2,7	88,1
340,0	5,0	80,0	63,1	9,5	90,8
360,0	5,0	90,4	65,8	10,5	84,4
380,0	5,0	95,9	49,2	8,0	59,6
240,0	10,0	0,4	0,1	0,0	40,5
260,0	10,0	1,2	1,0	0,1	93,4
280,0	10,0	5,4	4,1	0,6	85,9
300,0	10,0	15,2	13,1	1,6	96,6
320,0	10,0	56,1	47,7	6,5	96,7
340,0	10,0	86,3	70,8	10,8	94,6
360,0	10,0	91,3	72,8	11,4	92,1
380,0	10,0	95,7	73,0	12,5	89,5

Ejemplo Comparativo 3: Deshidrofluoración de 245eb

Se cargó un tubo de reactor Inconel® (1,25 cm (0,5 pulgadas) x 30 cm) con 6 g de un catalizador de óxido de cromo/Zn al 5,2 %. Este catalizador se pretrató como sigue antes del uso:

- 5 – Se seca a 250 °C durante la noche bajo nitrógeno 80 ml/min a 3 Barg.
- Se calienta hasta 300 °C y se trata con HF 4 ml/min y nitrógeno 80 ml/min a 3 Barg durante 16 horas.
- El flujo de nitrógeno se reduce a cero y se mantiene el flujo de HF mientras se continúa el calentamiento a 300 °C durante 4 horas más.
- Se mantiene el flujo de HF y la temperatura se aumenta hasta 380 °C a 25 °C/hora.
- 10 – El flujo de HF y el calentamiento a 380 °C se mantienen durante 3 horas más.

ES 2 972 428 T3

Al final de la prefluoración, la temperatura del reactor se redujo hasta 310 °C, la presión se redujo hasta 5 Barg y se introdujo una mezcla de HF (aproximadamente 1-60 mg/min) y 245eb (aproximadamente 30-80 ml/min) en el reactor. Se extrajeron muestras de los gases de emisión del reactor periódicamente para su análisis mediante GC y GC-MS. Estos instrumentos se calibraron utilizando patrones conocidos. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Temperatura (°C)	Flujo de HF (ml/min)	Flujo de 245eb (ml/min)	Conversión de 245eb (%)	Rendimiento de 245cb** (%)	Rendimiento de 1234yf (%)
311		0,73	41,29	15,22	26,1
311	30,85	0,58	57,21	24,79	32,4
311	41,49	9,89	94,49	53,56	40,8
311	60,19	37,98	63,74	18,77	44,95
311	68,43	50,67	67,39	16,51	50,89
311	73,92	55,39	71,55	17,04	54,51
311	73,89	55,7	71,69	16,65	55,03
311	71,88	54,81	74,02	17,40	56,59
311	63,67	40,44	77,96	19,52	58,44
** CF ₃ CF ₂ CH ₃					

5 La invención se define por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropano (1234yf), comprendiendo el procedimiento:
- (a) poner en contacto 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropeno (1216) con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (236ea);
- 5 (b) deshidrofluorar 236ea para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye);
- (c) poner en contacto 1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador de la hidrogenación para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropano (245eb); y
- (d) deshidrofluorar 245eb para producir 1234yf;
- en el que el procedimiento se lleva a cabo de forma continua,
- 10 y en el que el producto de cada etapa se purifica antes de hacerse reaccionar en la etapa posterior;
- en el que las etapas (a) a (d) se llevan a cabo secuencialmente en ese orden utilizando un reactor separado para cada etapa;
- en el que las etapas (b) y (d) se llevan a cabo a una temperatura de -20 a 250° C; y
- 15 en el que: las etapas (b) y (d) se llevan a cabo en fase líquida, utilizando una base y utilizando agua y un disolvente aprótico polar como disolvente, opcionalmente en presencia de un codisolvente o diluyente.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la purificación se logra mediante la separación del producto deseado en cada etapa de cualquier otro producto o reactivo mediante una o más etapas de destilación, condensación o separación de fases; y/o por lavado con agua o una base acuosa.
3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el 236ea producido en la etapa (a) se destila del hidrógeno y cualquier 1216 remanente antes de introducirse en un reactor para la etapa de deshidrofluoración (b).
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada una de las etapas (a) a (d) se lleva a cabo utilizando un mezclador estático, un reactor tubular, un reactor de tanque agitado o un recipiente agitado de separación vapor-líquido, opcionalmente en el que cada una de las etapas (a) a (d) se lleva a cabo en un aparato fabricado con uno o más materiales resistentes a la corrosión.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las etapas (a) y (c) se llevan a cabo a una temperatura de -25 a 275°C y a una presión de 0 a 40 bara, opcionalmente en el que las etapas (a) y (c) se llevan a cabo en la fase de vapor a una temperatura de 0 a 250°C o de 20 a 200°C, o de 50 a 150°C.
- 30 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de hidrogenación de la etapa (a) y en el que el catalizador de hidrogenación de la etapa (c) comprenden un metal de transición soportado o no soportado seleccionado entre Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Ru y mezclas de los mismos, y se utiliza en una cantidad comprendida entre 0,01 y 30 % en peso sobre el peso total de los componentes que constituyen las etapas (a) y (c), opcionalmente en el que el catalizador de hidrogenación está soportado sobre alúmina, titania, sílice, circonio o fluoruros de alúmina, titania, sílice, circonio, fluoruro de calcio, carbono y/o sulfato de bario.
- 35 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las etapas (b) y (d) se realizan en la fase líquida, utilizando la base y utilizando agua y un disolvente aprótico polar como un disolvente, en el que la base se selecciona de un hidróxido de un metal, una amida de un metal y sus mezclas.
- 40 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que (i) la base es un hidróxido de metal alcalino seleccionado entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; o (ii) la base es un hidróxido de metal alcalinotérreo, opcionalmente en el que el hidróxido de metal alcalinotérreo es hidróxido de calcio.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 en el que el codisolvente o diluyente se selecciona entre alcoholes, diales, polioles y mezclas de los mismos, opcionalmente en el que las etapas (b) y (d) se llevan a cabo en presencia de un catalizador tal como un éter corona o una sal de amonio cuaternario.

Figura 1: Etapa de hidrogenación

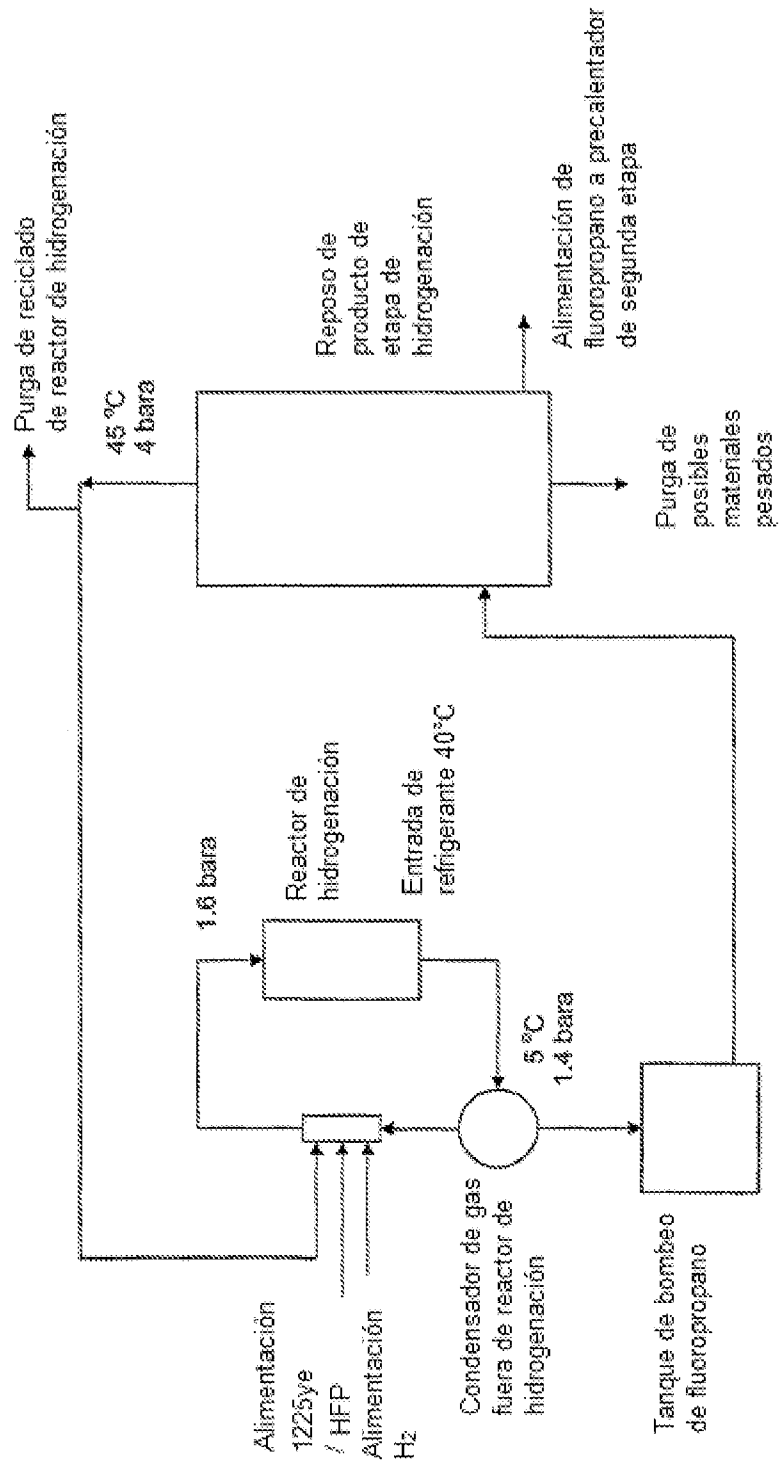


Figura 2: Etapa de deshidrofluorinación

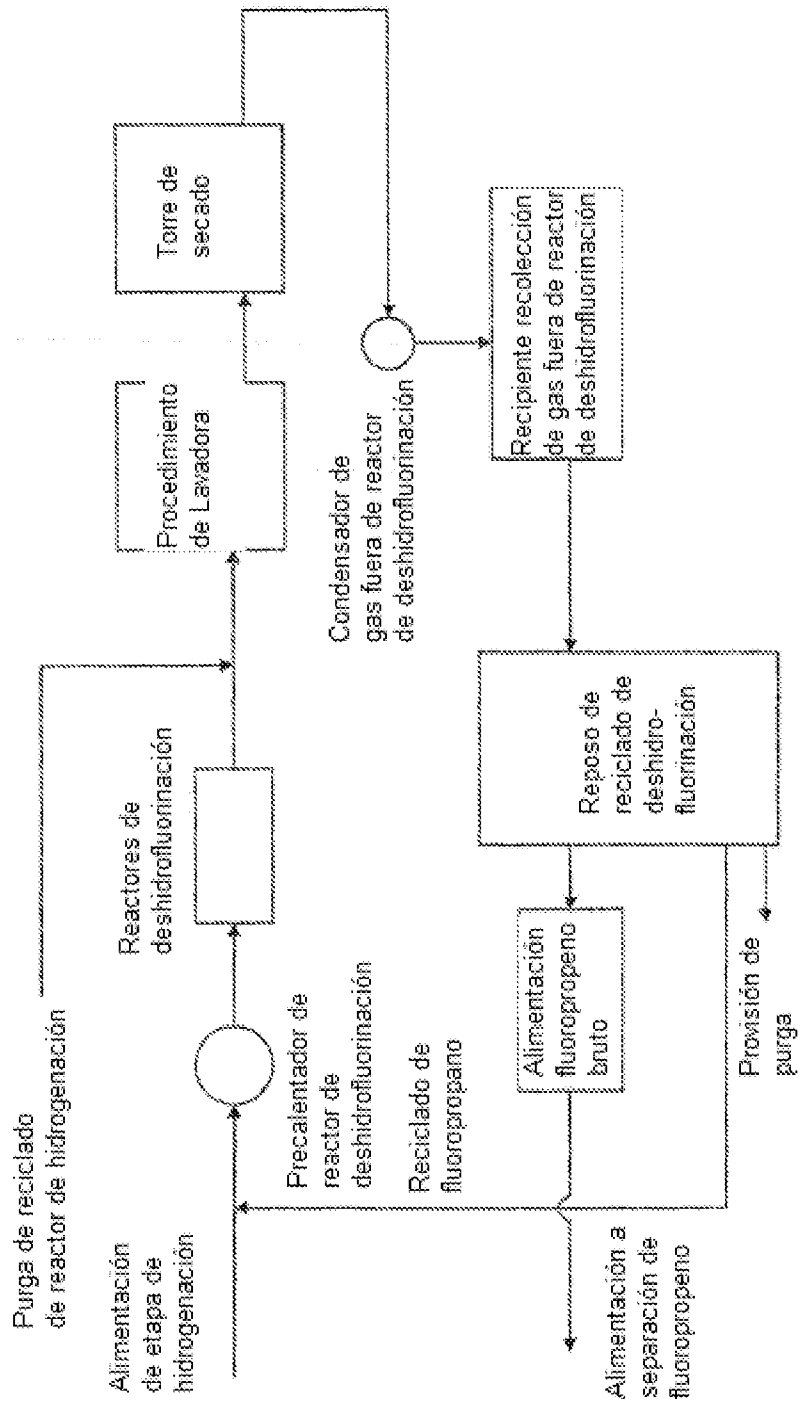


Figura 3: Purificación de 1225yf y 1234yf

