

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 427**

51 Int. Cl.:
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09158166 .0**
96 Fecha de presentación: **17.04.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2112131**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2009**

54 Título: **Procedimiento para la deshidrofluoración de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano para dar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:
24.04.2008 US 47613 P
06.04.2009 US 419002

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2012

73 Titular/es:
HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962, US

72 Inventor/es:
Wang, Haiyou y
Tung, Hsueh Sung

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

ES 2 380 427 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la deshidrofluoración de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano para dar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidrohalogenación de un compuesto que contiene halógeno. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la deshidrofluoración de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano para dar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 1-Cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd, que tiene dos isómeros, trans-CHCl=CHCF₃ y cis-CHCl=CHCF₃) se puede usar como refrigerante, como agente de soplado, como disolvente, como agente de limpieza y como monómero en la síntesis de compuestos macromoleculares, incluyendo materiales poliméricos y otros compuestos fluorados.

15 La técnica anterior describe diversos procedimientos para obtener HCFC-1233zd. El documento U.S. 5.710.352 describe un procedimiento en fase de vapor para obtener 1,1,3,3,3-pentafluoropropano y HCFC-1233zd haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración. El documento 6.844.475 describe un procedimiento a baja temperatura en fase líquida para obtener HCFC-1233zd haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de ácido de Lewis o una mezcla de catalizadores de ácido de Lewis.

20 Sería deseable tener un procedimiento eficiente para obtener HCFC-1233zd con selectividad elevada.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para obtener 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd). El procedimiento tiene la siguiente etapa: deshidrofluorar 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (244fa) en condiciones suficientes para efectuar la deshidrofluoración en presencia de un catalizador. Los catalizadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en (i) uno o más óxidos de metal trivalente o de valencia superior halogenados, (ii) uno o más haluros de metal trivalente o de valencia superior, y (iii) uno o más grafitos naturales o sintéticos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30 HCFC-1233zd se puede preparar a partir de 244fa en presencia de un catalizador. Con una selección de un catalizador preferido, la reacción se puede llevar a cabo con selectividad elevada. La reacción es selectiva con relación a una reacción de deshidrocloración competitiva a HFC-1234ze, que tiene dos isómeros, trans-CHF=CHCF₃ y cis-CHF=CHCF₃.

35 La reacción se puede llevar a cabo con selectividad elevada en presencia de cualquiera de tres clases de catalizadores. Los catalizadores son (i) óxidos de metal trivalente y de valencia superior halogenados, (ii) haluros de metal trivalente y de valencia superior, y (iii) grafitos naturales y sintéticos. También son posibles las combinaciones de catalizadores dentro de las clases y entre las clases.

40 Para los catalizadores de óxidos de metal trivalente y de valencia superior halogenados, y sus combinaciones, el ion o iones metálicos adecuados incluyen los siguientes: Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Nb⁵⁺, y W⁶⁺. Los agentes útiles para halogenar óxidos metálicos para formar los catalizadores incluyen los siguientes: HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂, HI, e I₂. El catalizador puede estar no soportado, o soportado sobre un sustrato. Los soportes catalíticos útiles incluyen los siguientes: carbón activado, grafito, sílice, alúmina, alúmina fluorada, y grafito fluorado.

45 Para los catalizadores de haluros de metal trivalente y de valencia superior, y sus combinaciones, los iones metálicos incluidos en el catalizador pueden ser los siguientes: Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Nb⁵⁺, y W⁶⁺. El halógeno (X) incluido en el catalizador puede ser F, Cl, Br o I. El catalizador está no soportado, o está soportado sobre un sustrato. Los soportes útiles incluyen los siguientes: carbón activado, grafito, sílice, alúmina, alúmina fluorada, y grafito fluorado.

Los catalizadores de grafito útiles incluyen grafitos tanto naturales como sintéticos. Los grafitos naturales útiles incluyen grafito en escamas cristalino, grafito amorfo, y grafito conglomerado.

50 El catalizador se puede regenerar, según sea necesario, para mantener un nivel deseado de actividad. La regeneración se puede lograr mediante cualquier tratamiento in situ conocido en la técnica. Un tratamiento es hacer pasar un flujo de oxígeno, u oxígeno diluido con nitrógeno, sobre el catalizador a temperaturas de 200°C a 600°C, y

preferiblemente de 350°C a 450°C, durante 0,5 horas a 3 días. El paso del gas que contiene oxígeno es seguido del tratamiento con HF a temperaturas de 200°C a 600°C, y preferiblemente de 300°C a 400°C. El tratamiento anterior es particularmente útil para catalizadores de óxidos de metal trivalente o de valencia superior halogenados y catalizadores de haluros de metal trivalente o de valencia superior.

- 5 La reacción de deshidrofluoración se lleva a cabo preferiblemente en fase gaseosa en presencia de un catalizador. En realizaciones menos preferidas, es posible llevar a cabo tal reacción en una fase líquida.

- 10 Los niveles deseables de conversión de 244fa y selectividad de 1233zd pueden verse impactados por los parámetros de operación, incluyendo condiciones tales como temperatura de reacción, presión, y tiempo de residencia. La reacción se llevará a cabo en condiciones suficientes para efectuar la deshidrofluoración. La selectividad para la reacción de deshidrofluoración para HCFC-1233zd con los catalizadores preferidos es 50% o más, más preferiblemente 70 o más, y lo más preferible 95% o más. La conversión de 244fa es preferiblemente 10% o más, más preferiblemente 50% o más, y lo más preferible 90% o más.

- 15 La deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura suficiente para lograr los niveles deseados de conversión. La temperatura de reacción se refiere a la temperatura media en el lecho catalítico. La temperatura de reacción oscila preferiblemente de 100°C a 600°C, más preferiblemente de 250°C a 450°C, todavía más preferiblemente de 300°C a 400°C, y muy preferiblemente de 300°C a 350°C.

- 20 La deshidrofluoración se puede llevar a cabo en un intervalo amplio de presiones, puesto que la presión no es una condición particularmente crítica de la reacción. La presión del reactor puede ser superatmosférica, atmosférica, o a vacío. Sin embargo, en realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión que oscilan de 101 kPa a 2027 kPa (1 a 20 atm), y más preferiblemente de 203 kPa a 608 kPa (2 a alrededor de 6 atm).

La deshidrofluoración se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de tiempos de residencia, puesto que el tiempo de residencia no es una condición particularmente crítica de la reacción. Sin embargo, en realizaciones preferidas, el tiempo de residencia puede oscilar de 0,5 segundos a 600 segundos, y más preferiblemente de 10 a 60 segundos.

- 25 La deshidrofluoración produce típicamente un producto de reacción que tiene el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y uno o más compuestos distintos de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. El producto de reacción toma típicamente la forma de una mezcla de los siguiente: materiales de partida sin reaccionar, por ejemplo 244fa; productos diana, por ejemplo HCFC-1233zd; y subproductos, por ejemplo HF, HCl, HFC-1234ze, y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa). HCFC-1233zd se puede recuperar del producto de reacción como uno de sus isómeros cis y trans o como ambos de sus isómeros cis y trans.

- 30 La recuperación de los compuestos a partir del producto de reacción se puede efectuar por cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante extracción, y preferiblemente mediante destilación. Por ejemplo, la destilación se puede llevar a cabo en una columna de destilación estándar a una presión menor que 2,07 MPa (300 psig), preferiblemente menor que 1,03 MPa (150 psig), y lo más preferible menor que 0,69 MPa (100 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de operación de la destilación. HCl se puede recuperar operando la columna de destilación a una temperatura de -40°C a 25°C, preferiblemente de -40°C a -20°C. HCFC-1233zd y HFC-1234ze se pueden recuperar operando la columna de destilación a una temperatura de -10°C a 60°C. Se puede usar una columna de destilación o múltiples columnas de destilación. Si se desea, los componentes trans-CHCl=CHCF₃ y cis-CHCl=CHCF₃ de HCFC-1233zd se pueden separar uno del otro por medios conocidos en la técnica, tales como extracción y destilación.

- 40 En una realización preferida, el HCl se elimina de los productos de reacción. Más preferiblemente, el HCl se elimina antes de la recuperación de HCFC-1233zd de la mezcla de productos de reacción. Opcionalmente, pero de forma preferible, se puede recuperar HF. La recuperación de HF se puede realizar haciendo pasar la mezcla de productos que queda a través de un extractor de ácido sulfúrico para eliminar HF, desorbiendo subsiguientemente el HF extraído del ácido sulfúrico, y destilando después el fluoruro de hidrógeno desorbido.

45 EJEMPLOS

Ejemplo 1: deshidrohalogenación de 244fa sobre un catalizador de óxido metálico fluorado

En el Ejemplo 1 se usó Cr₂O₃ fluorado como un catalizador de la deshidrofluoración. Se cargaron 20 cc de catalizador en un reactor Monel de ¼ de pulgada. La alimentación de 244fa se hizo pasar a través del catalizador a un caudal de 12 gramos/hora, a una temperatura de 350°C.

- 50 Como se muestra en la Tabla 1, el catalizador de Cr₂O₃ fluorado proporcionó una selectividad para 1233zd de alrededor de 75%, y una selectividad para 1234ze de alrededor de 20%. De este modo, el catalizador de Cr₂O₃ es mucho más activo (selectivo) para la deshidrofluoración de 244fa que para la deshidrocloración. Todo el 244fa se convirtió durante la reacción.

Tabla 1

(deshidrohalogenación de 244fa sobre un catalizador de óxido metálico fluorado, a 350°C)

Catalizador	Conversión (%) 244fa	Selectividad (%)			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	Otros
Cr ₂ O ₃ fluorado	100,0	20,7	0,0	74,6	4,7

Ejemplo 2: deshidrohalogenación de 244fa sobre catalizadores de haluros metálicos soportados y no soportados

- 5 En el Ejemplo 2 se usaron dos haluros de metal trivalente y un fluoruro de metal tetravalente como catalizadores de la deshidrofluoración. Se cargaron 20 cc de cada catalizador en un reactor Monel de ¾ de pulgada. La alimentación de 244fa se hizo pasar a través de cada catalizador a un caudal de 12 gramos/hora a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 2, para los tres catalizadores, 1233zd se generó como el producto principal. Además,
- 10 casi todo el 244fa se convirtió sobre los catalizadores de FeCl₃ y AlF₃, mientras que alrededor de 68% de 244fa se convirtió sobre un catalizador de CeF₄.

Tabla 2

(deshidrohalogenación de 244fa sobre catalizadores de haluros metálicos soportados y no soportados, a 350°C)

Carga de LiCl (% en peso)	Conversión (%) 244fa	Selectividad (%)			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	Otros
10% en peso de FeCl ₃ /carbón	99,4	7,1	15,1	77,3	0,4
AlF ₃	100,0	21,8	0,0	77,3	0,9
CeF ₄	68,4	5,1	19,2	66,4	9,3

Ejemplo 3: deshidrohalogenación de 244fa sobre un catalizador de grafito

- 15 En el Ejemplo 3 se usó grafito en escamas de Alfa Aesar como catalizador de la deshidrofluoración. Se cargaron 20 cc de catalizador en un reactor Monel de ¾ de pulgada. La alimentación de 244fa se hizo pasar a través del catalizador a un caudal de 12 gramos/hora a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 3, el catalizador de grafito proporcionó una selectividad para 1233zd de alrededor de 95%, y una selectividad para 1234ze por debajo de 5%. De este modo, el catalizador de grafito es mucho más activo para la deshidrofluoración de
- 20 244fa que para la deshidrocloración. Alrededor de 27% de 244fa se convirtió durante la reacción.

Tabla 3

(deshidrohalogenación de 244fa en presencia de un catalizador de grafito, a 350°C)

Catalizador	Conversión (%) 244fa	Selectividad (%)			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	Otros
Escamas de grafito de Alfa Aesar	27,3	3,2	0,0	95,5	1,3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que comprende deshidrofluorar 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (i) uno o más óxidos de metal trivalente o de valencia superior halogenados, (ii) uno o más haluros de metal trivalente o de valencia superior, (iii) uno o más grafitos naturales o sintéticos, y (iv) sus combinaciones, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo en fase de vapor.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador es el uno o más óxidos de metal trivalente o de valencia superior halogenados.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que el ion metálico del catalizador se selecciona del grupo que consiste en Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , y sus combinaciones.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador es el uno o más grafitos naturales o sintéticos.
5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura de 100°C a 600°C.
6. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo a una presión de 101 kPa a 2027 kPa (1 atm a 20 atm).
7. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo durante un tiempo de residencia de 0,5 segundos a 600 segundos.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo en fase de vapor, en el que el ion metálico del catalizador se selecciona del grupo que consiste en Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , y sus combinaciones, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura de 100°C a 600°C, en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo a una presión de 101 kPa a 2027 kPa (1 atm a 20 atm), y en el que la deshidrofluoración se lleva a cabo durante un tiempo de residencia de 0,5 segundos a 600 segundos.