

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 885**

51 Int. Cl.:
C07C 17/087 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08168778 .2**
96 Fecha de presentación: **10.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2062866**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **Síntesis en fase gaseosa de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno a partir de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno**

30 Prioridad:
09.11.2007 US 986599 P
05.11.2008 US 265335

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

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

72 Inventor/es:
Mukhopadhyay, Sudip;
Light, Barbara A;
Fleming, Kim M;
Phillips, Steven D y
Dubey, Rajesh K

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 2 381 885 T3

DESCRIPCIÓN

Síntesis en fase gaseosa de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno a partir de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno

5 ANTECEDENTES

Campo de la invención:

10 Esta invención se refiere a métodos para sintetizar hidrofluoro-olefinas. Más particularmente, la invención se refiere a la síntesis catalítica de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.

Descripción de la técnica relacionada:

15 La hidrofluoro-olefina 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf), que se puede utilizar como un refrigerante de bajo potencial de calentamiento global (GWP – siglas en inglés), agente de soplado, etc., ha sido sintetizada mediante la pirólisis catalítica de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Por ejemplo, el documento US 2.931.840 describe hacer pasar simultáneamente 55 cm³/min de MeCl y 110 cm³/min de CHClF₂ a través de un tubo de platino (6 mm x 609,6 mm) que es calentado hasta aproximadamente 800°C. El producto gaseoso sintetizado mediante este procedimiento es depurado para separar HCl y es secado, pero proporciona
20 solamente una pequeña cantidad (14,8% en moles) de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Este bajo rendimiento se correlaciona casi en un 90% con el material de partida que se pierde en subproductos no importantes, incluida una cantidad significativa de negro de carbono, que tiende a desactivar al catalizador de la reacción.

25 El documento EP 328148 describe que olefinas con contenido en flúor que tienen la fórmula CH₂=CFR_f [R_f = grupo (per) halo-alquilo] se pueden preparar a un bajo coste y con una baja generación de residuos tóxicos mediante deshidrohalogenación a elevada temperatura y deshidratación de fluoroalcoholes tales como HOCH₂CF₂R_f en presencia de gas H₂.

30 El documento JP 06072925 describe la síntesis de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propanol haciendo reaccionar tetrafluoroetileno, formaldehído y HF en presencia de un catalizador de TiF₄ y limoneno en calidad de un inhibidor del polímero. El 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propanol, a su vez, puede servir como un material de partida para sintetizar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf). El procedimiento del documento JP 06072925 implica alimentar una mezcla gaseosa a 1:3 (mol/mol) de una mezcla gaseosa de HOCH₂(CF₂)₄H y H₂ en un reactor tubular cargado con carbono activado y calentado hasta 500°C. Un tiempo de permanencia de 4 segundos proporciona CH₂=CF(CF₂)₃H a una conversión de los monómeros de 64% y una selectividad de 82%. A pesar de que este es un procedimiento
35 de alto rendimiento, la manipulación comercial de H₂ a alta temperatura es excepcionalmente peligrosa. Además, el procedimiento del documento JP 06072925 requiere una generación costosa en el sitio de H₂.

40 El documento WO 2007/079431 A2 describe procedimientos para la producción de olefinas fluoradas, preferiblemente destinadas a la comercialización de CF₃CF=CH₂ (1234yf). Se pueden utilizar tres etapas en realizaciones preferidas en las que un material de alimentación tal como CCl₂=CClCH₂Cl (que se puede adquirir o sintetizar a partir de 1,2,3-tricloropropano) se florea (preferiblemente con HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador) para sintetizar un compuesto tal como CF₃CCl=CH₂, preferiblemente con una selectividad de 80,96%. El CF₃CCl=CH₂ se convierte preferiblemente en CF₃CFCICH₃ (isómero 244) utilizando un SbCl₅ como catalizador
45 que luego se transforma selectivamente en 1234yf, preferiblemente en una reacción catalítica en fase gaseosa utilizando carbono activado en calidad de catalizador. Para la primera etapa, se utiliza preferiblemente una mezcla de Cr₂O₃ y FeCl₃/C en calidad de catalizador para conseguir una elevada selectividad para CF₃CCl=CH₂ (96%). En la segunda etapa, SbCl₅/C se utiliza preferiblemente en calidad del catalizador selectivo para transformar 1233xf en el isómero 244, CF₃CFCICH₃. Los compuestos intermedios se aíslan preferiblemente y se purifican mediante
50 destilación y se utilizan en la siguiente etapa sin purificación adicional, preferiblemente hasta un nivel de pureza mayor que aproximadamente 95%.

55 Por lo tanto, existe la necesidad de procedimientos comerciales alternativos para producir HFO-1234yf que impliquen materiales de partida más económicos y menos peligrosos, que también den como resultado mayores tasas de conversión y selectividad.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La solicitante ha encontrado un procedimiento comercialmente viable para fabricar HFC-1234yf a partir de HFO-1233xd, que da como resultado una conversión de más de 90% y una selectividad de hasta aproximadamente 80%. Más particularmente, la solicitante ha encontrado un procedimiento en fase gaseosa continuo, en dos etapas, para la producción de HFO-1234yf, en el que (1) HFO-1233xd relativamente económico se hace reaccionar con HF en presencia de un primer catalizador para formar una composición intermedia que comprende, por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ y/o $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, y al menos una porción de HF que no ha reaccionado se separa de la composición intermedia, y (2) en presencia de un segundo catalizador, transformando la composición intermedia en un producto que comprende el HFO-1234yf deseado.

Por consiguiente, un aspecto de la invención implica un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, que comprende: (a) poner en contacto un material de partida que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno con fluoruro de hidrógeno en presencia de un primer catalizador activado, seleccionado del grupo que consiste en haluros de antimonio, haluros de hierro, haluros de titanio y haluros de estaño, para producir una composición intermedia, quedando al menos una porción de HF que no ha reaccionado procedente de dicha composición intermedia; y (b) poner en contacto al menos una porción de la composición intermedia con un segundo catalizador activado que comprende carbono para preparar un producto final que comprende 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, en donde el procedimiento en dos etapas es un procedimiento en fase gaseosa continuo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 muestra un diagrama esquemático de un procedimiento de síntesis de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno preferido de acuerdo con la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCIÓN

Se proporciona un procedimiento multi-etapas para preparar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende dos reacciones catalíticas. Preferiblemente, las reacciones catalíticas del procedimiento se realizan en reactores separados que están dispuestos en serie. Haciendo referencia a la Figura 1, el procedimiento preferido mostrado para la síntesis de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno implica una o más corrientes de alimentación de HFC-1233xd y HF que se introducen en un primer reactor 12, que tiene un primer lecho de catalizador 14, para producir una corriente de composición intermedia, por ejemplo $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$. Esta corriente de composición intermedia sale del primer reactor 12 y luego se hace pasar a través de la columna 26 que está cargada con un agente depurador 26 de HF, tal como NaF, KF o Al_2O_3 , para separar una mayoría de y, de preferencia, esencialmente todo el HF que no ha reaccionado que sale del primer reactor 12. La corriente de composición intermedia limpia resultante se alimenta luego a un segundo reactor 22 que tiene un segundo lecho de catalizador 24 para producir una corriente de producto final que comprende HFO-1234yf. La corriente de producto final recuperada del segundo reactor 22 puede hacerse pasar opcionalmente a través de un dispositivo depurador 38 que contiene, por ejemplo, una disolución de KOH 36, con el fin de depurar HF y/o HCl a partir de la corriente, proporcionando con ello una corriente de producto final limpia.

Catalizadores preferidos para la primera reacción incluyen, pero no se limitan a haluros de antimonio, haluros de hierro, haluros de titanio y haluros de estaño. Catalizadores más preferidos son SbCl_5 , FeCl_3 , TiCl_4 y SnCl_4 . Haluros de antimonio preferidos incluyen penta-haluros de antimonio, particularmente los que tienen la fórmula: SbX_5 , en donde X se selecciona independientemente de Cl y F, siendo SbCl_5 el más preferido. Preferiblemente, el primer catalizador está soportado por un sustrato tal como carbono. También, preferiblemente, el catalizador está dispuesto en forma de lecho que está dispuesto dentro del primer reactor.

En realizaciones muy preferidas, el primer catalizador se trata previamente (es decir, se activa) con Cl_2 y/o HF y, más preferiblemente, tanto con Cl_2 como con HF, antes de su uso en la reacción de síntesis. Por ejemplo, un catalizador de SbCl_5 soportado sobre un sustrato de carbono se puede activar exponiendo el catalizador a 50 g/h de HF a 65°C durante 4 horas, luego con la combinación de 50 g/h de HF y aproximadamente a 200 sccm (centímetro cúbico estándar por minuto) de Cl_2 a aproximadamente 65°C durante aproximadamente 4 horas.

Después del tratamiento previo, el cloruro libre se separa preferiblemente de la superficie del catalizador. Por

ejemplo, después del tratamiento previo, se pueden hacer pasar aproximadamente 50 sccm de N₂ por encima del lecho del catalizador durante aproximadamente 40 minutos para separar esencialmente la totalidad del cloruro libre.

5 Después de que la corriente de composición intermedia sale del primer reactor, se procesa para separar de la corriente el HF residual y/o que no ha reaccionado. Por ejemplo, la corriente de composición intermedia se puede hacer pasar a través de una columna cargada con NaF, KF o Al₂O₃. La temperatura de la columna cargada se mantiene preferiblemente en aproximadamente 50 – 75°C para una elevada eficacia de la absorción de HF.

10 Catalizadores preferidos para la segunda reacción son carbonos activados. Carbonos activados aceptables incluyen los producidos por Takeda Chemical Industries (comercializado bajo la marca registrada SHIRO SAGI), Calgon Carbon Corp. (comercializado bajo la marca registrada CARBOSORB[™]), Norit Americas Inc., y Aldrich (comercializado bajo la marca registrada DARCO[®]). Los segundos catalizadores se disponen preferiblemente en forma de un lecho que está dispuesto dentro del segundo reactor.

15 En una realización, el flujo de material a través de los reactores se controla regulando el flujo de los gases de salida procedentes del segundo reactor a través de una válvula de control, estableciendo así una caída de presión a través del sistema. Es decir, el flujo de materiales a través del sistema se controla limitando la cantidad de material que sale del último segundo reactor y, así, se alcanzan caídas de presión controladas entre los
20 subsiguientes componentes en el sistema. Preferiblemente, la presión en el primer reactor se mantiene en aproximadamente 2,76 bar (40) y aproximadamente 6,89 bar (100 psig), más preferiblemente de aproximadamente 2,76 (40) a 3,45 bar (50 psig), mientras que la presión en el segundo reactor se mantiene entre aproximadamente 0 y aproximadamente 6,89 bar (100 psig), más preferiblemente de aproximadamente 0,35 (5) a 0,69 bar (10 psig), con la condición de que la presión en el segundo reactor sea inferior a la presión en el primer reactor.

25 Preferiblemente, la temperatura de la primera reacción se mantiene en aproximadamente 140 a 200°C, más preferiblemente entre aproximadamente 150 y 185°C. La temperatura del segundo reactor se mantiene preferiblemente en aproximadamente 400 a 600°C, más preferiblemente entre aproximadamente 450 y 550°C.

30 EJEMPLOS

Se ilustran adicionalmente determinados aspectos de la presente invención, pero no se limitan por los siguientes ejemplos.

35 Ejemplo 1:

Un reactor tubular Monel de 22 pulgadas (558,8 mm), (12,77 mm de diámetro), que sirve como el primer reactor, se cargó con aproximadamente 120 cm³ de un catalizador de SbCl₅/C al 50% en peso. El reactor se montó dentro de un calefactor para mantener la temperatura del reactor. La temperatura de la reacción se vigiló mediante un
40 termopar dispuesto en el centro dentro del reactor. La entrada del reactor se conectó a un precalentador eléctrico que mantuvo la entrada a 300°C. La presión dentro del reactor se mantuvo en aproximadamente 3,10 bar (45 psig).

45 Una corriente de HFO-1233xf a 70°C y 150 sccm se alimentó a partir de un cilindro a través de un regulador, válvula de aguja y un medidor de flujo másico del gas al interior del primer reactor. Esta corriente de alimentación se mantuvo a una temperatura constante de 73°C mediante calentamiento eléctrico para evitar la condensación.

Una corriente de HF líquido se alimentó a partir de un cilindro presurizado con N₂ a una presión constante de 3,10 bar (45 psig). El HF líquido fluyó a través de un tubo de inmersión, válvula de aguja, medidor de flujo másico del
50 líquido, una válvula control de inspección y una válvula de compuerta y luego al reactor a un caudal de 50 g/h.

Todos los cilindros de alimentación se montaron escalonados para vigilar su peso mediante diferencia.

55 Muestras de las mezclas gaseosas que salían del primer reactor se analizaron mediante GC y GC/MS en línea para determinar su composición. Se encontró que la composición intermedia contenía principalmente CF₃CF₂CH₃ y CF₃CFCICH₃. La conversión de HFO-1233xf era de aproximadamente 50 a aproximadamente 100%, y la

selectividad combinada para $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ era 90-97%, dependiendo de la temperatura que se varió desde aproximadamente 148 a 175°C (véase la Tabla A).

5 Las mezclas de productos que salían del primer reactor se hicieron pasar a través de una columna empaquetada que contenía NaF para separar HF de la corriente. La columna empaquetada se mantuvo a 50-75°C para la elevada eficacia de absorción de HF.

10 La corriente gaseosa exenta de HF, así obtenida, se hizo pasar luego a un segundo reactor tubular Monel de 558,8 mm (diámetro de 12,77 mm) que contenía 120 cm³ de carbono activado con Calgon. La temperatura interior del reactor se mantuvo a diferentes temperaturas desde 400 a 550°C (véase la Tabla A). La presión del segundo reactor se mantuvo en aproximadamente 0,41 bar (6 psig).

15 Los gases de salida procedentes del segundo reactor se hicieron pasar luego a través de una disolución depuradora de KOH acuosa al 20-60% en peso para atrapar HF o HCl. Los gases de salida procedentes del dispositivo depurador se condensaron en un cilindro que se enfrió rápidamente con hielo seco. Los productos se aislaron luego mediante destilación.

Los resultados de estos ensayos se proporcionan en la Tabla A.

20 **TABLA A**

	(Reactor 1)		(Reactor 2)		Conversión de HFO-1233xf	Selectividad de HFO-1234yf (%)
	Catalizador	Temp. (°C)	Catalizador	Temp. (°C)		
1	SbCl ₅ /C al 50% en peso	152	Calgon	400	83	55
2	SbCl ₅ /C al 50% en peso	155	Calgon	450	86	57
3	SbCl ₅ /C al 50% en peso	153	Calgon	500	89	59
4	SbCl ₅ /C al 50% en peso	148	Calgon	500	88	60
5	SbCl ₅ /C al 50% en peso	156	Calgon	550	90	77
6	SbCl ₅ /C al 50% en peso	175	Calgon	550	93	79

25 Tal como se observa en los datos presentados en la Tabla A, el procedimiento descrito en esta memoria se puede utilizar para producir HFO-1234yf a partir de HFO-1233xf a una conversión superior al 90% y una selectividad de aproximadamente 80%.

30 La separación de HF a partir de la corriente gaseosa que sale del primer reactor es muy preferida para conseguir una elevada selectividad. Sólo se obtuvo una selectividad del 49% para HFO-1234yf cuando la corriente gaseosa de salida del primer reactor se envió directamente al segundo reactor, comparado con una selectividad del 79% cuando se utilizó una separación de HF.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, que comprende:
5 fluorar un material de partida que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno, poniendo en contacto dicho material de partida con fluoruro de hidrógeno en presencia de un primer catalizador activado seleccionado del grupo que consiste en haluros de antimonio, haluros de hierro, haluros de titanio y haluros de estaño, para producir una composición intermedia;
separar de dicha composición intermedia al menos una porción del HF que no ha reaccionado; y
10 deshidrohalogenar al menos una parte de dicha composición intermedia poniendo en contacto dicha composición intermedia con un segundo catalizador activado que comprende carbono para preparar un producto final que comprende 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno; en el que el procedimiento en dos etapas es un procedimiento en fase gaseosa continuo.
- 15 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha composición intermedia comprende al menos uno de $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.
- 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha composición intermedia comprende tanto la fórmula $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$ como $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.
- 20 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho primer catalizador está soportado sobre carbono.
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho primer catalizador tiene la fórmula: SbX_5 , en donde X se selecciona independientemente de Cl y F.
- 25 6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que dicho primer catalizador es SbCl_5 .
- 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la separación de dicha composición intermedia de al menos una porción del HF que no ha reaccionado implica poner en contacto dicha composición intermedia con al menos uno de NaF, KF o Al_2O_3 , a una temperatura de aproximadamente 20 a 100°C.
- 30 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento tiene una conversión de dicho 2,cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno de al menos aproximadamente 80% y una selectividad para 2,3,3,3-tetrafluoropropeno de al menos aproximadamente 55%.

FIGURA 1

