

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 898**

51 Int. Cl.:
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
B01J 23/20 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05779894 .4**
96 Fecha de presentación: **31.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1735258**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Método para fabricar difluorometano**

30 Prioridad:
01.04.2004 US 816447

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.09.2012

73 Titular/es:
Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:
MERKEL, Daniel, C.;
SHANKLAND, Ian y
TUNG, Hsuehsung

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 386 898 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

Método para fabricar difluorometano.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método para la fabricación de difluorometano (HFC-32).

5 Antecedentes de la invención

Sistemas de refrigeración mecánica y dispositivos de transferencia de calor relacionados tales como bombas de calor y sistemas de aire acondicionado, usando líquidos refrigerantes son conocidos en la técnica para usos industrial, comercial y doméstico. Los clorofluorocarbonos (CFC) se desarrollaron en los años 30 como refrigerantes para tales sistemas. Sin embargo, desde los años 80 el efecto de los CFC sobre la capa de ozono estratosférico ha llegado a ser el foco de atención. En 1.987 una serie de gobiernos firmó el Protocolo de Montreal para proteger el medio ambiente global detallando un programa para eliminar gradualmente los productos de CFC. Las enmiendas posteriores a este protocolo aceleraron la eliminación gradual de estos CFC y también planificaron la eliminación gradual de los HCFC. Así, se requiere una alternativa no tóxica, no inflamable, para reemplazar los CFC y los HCFC. En respuesta a tal demanda, la industria ha desarrollado una serie de hidrofluorocarbonos (los HFC), que presentan un potencial de reducción del ozono de cero.

Los hidrofluorocarbonos tales como difluorometano (HFC-32), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a) y 1,1-difluoroetano (HFC-152a) no presentan esencialmente potencial de reducción de ozono (ODP, por sus siglas en inglés) y presentan bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés), y por lo tanto, se ha encontrado que son refrigerantes aceptables y, en algunos casos, como potenciales agentes formadores de burbujas en la producción de espumas plásticas.

Ya hay métodos conocidos en la bibliografía para producir HFC-32. Las patentes de EE.UU. Nº 2.749.374 y 2.749.375 desvelan un procedimiento en el que se hace reaccionar diclorometano (HCC-30) con HF en una fase líquida a una temperatura dentro del intervalo de 110° a 175°C en presencia de un catalizador de haluro de antimonio que contiene flúor para obtener HFC-32. En este procedimiento, sin embargo, una gran cantidad de compuestos de series R-40 tales como monoclorometano y fluorometano, que son impurezas no deseadas distintas de compuestos de series R-30 (HFC-32, HCFC-31 y HCC-30), se forman como subproductos. También se conoce en la técnica que el HF licuado y las mezclas de haluro de antimonio son muy corrosivas para metales y aleaciones.

La patente de EE.UU. Nº 2.745.886 desvela un procedimiento en fase vapor para fluorar una variedad de halohidrocarburos incluyendo HCC-30, que utiliza un catalizador de fluoruro de cromo hidratado activado con oxígeno. De manera similar, la patente de EE.UU. Nº 2.744.148 desvela un procedimiento de fluoración de halohidrocarburos en que se usa un catalizador de alúmina activado con HF. La patente de EE.UU. Nº 3.862.995 desvela la producción en fase vapor de HFC-32 haciendo reaccionar cloruro de metileno y HF en presencia de un catalizador derivado de vanadio soportado sobre carbono. La patente de EE.UU. Nº 4.147.733 desvela una reacción en fase vapor para la producción de HFC-32 por HCC-30 con HF en presencia de un catalizador de fluoruro de metal. La patente de EE.UU. Nº 5.672.786 desvela una reacción en fase vapor para la producción de HFC-32 poniendo en contacto HCC-30 con HF en presencia de un catalizador de fluoración seleccionado del grupo que consiste en el óxido, fluoruro u oxifluoruro de al menos uno de: cromo, aluminio, cinc, níquel, cobalto, cobre y magnesio para producir una corriente de producto que comprende HFC-32, HCFC-31 y materias primas no reaccionadas.

En la patente de EE.UU. Nº 5.208.395 se describe una reacción en fase vapor para la producción de HFC-32 poniendo en contacto HCC-30 con HF en presencia de ciertos catalizadores ácidos de Lewis relativamente débiles, tal como sales de estaño (IV) y bismuto (III), preferiblemente cloruros, y especialmente tetrafluoruro de estaño, sobre carbono activado.

Hay diversas desventajas con estos procedimientos. Todos estos procedimientos requieren temperaturas relativamente altas de entre 200°C y aproximadamente 600°C para fabricar cantidades apreciables de producto. En la práctica, estos procedimientos para la producción de HFC-32 experimentan una serie de problemas incluyendo bajo rendimiento de producto y selectividad del producto deficiente, así como dificultades operacionales tales como descomposición de la alimentación y la mezcla de reacción y el entorno pueden ser muy corrosivos.

La patente de EE.UU. A-6080899 describe una fase líquida, un procedimiento de hidrofluoración catalítica para preparar hidrofluorocarbonos e hidroclorofluorocarbonos a partir de sus precursores más clorados. Tales procesos se pueden usar, por ejemplo, para preparar difluorometano, 1,1,1-trifluoroetano y difluoroclorometano. El procedimiento emplea un disolvente de reacción de hidrofluorocarbono con un punto de ebullición mayor que el del producto fluorado deseado y esto permite un uso más eficaz de catalizadores super-ácidos completamente fluorados, tales como los pentafluoruros de antimonio, niobio y/o tántalo.

La patente europea EP-A-0712826 describe un procedimiento en fase vapor para preparar 1,1,1-trifluoroetano haciendo reaccionar 1,1-difluoro-1-cloroetano en presencia de un catalizador seleccionado de sales de antimonio (V), titanio (IV) y estaño (IV). El procedimiento se puede llevar a cabo sin gas cloro alimentado conjuntamente a la reacción para activar el catalizador y el catalizador puede estar no soportado o soportado sobre carbono activado.

La patente de EE.UU. B1 -6242659 describe la fluoración en fase vapor de cloruro de metileno para formar difluorometano usando fluoruro de hidrógeno anhidro, donde se introduce cloro en el reactor al mismo tiempo que los agentes reaccionantes. La temperatura de reacción está en general entre 200 y 450°C y los catalizadores adecuados incluyen óxido de cromo (III) y derivados de metales tales como: níquel, hierro, vanadio (III), manganeso, cobalto o cinc, opcionalmente junto con cromo.

Hay necesidad de un procedimiento para la producción de difluorometano (HFC-32) con buen rendimiento y selectividad incluso a temperaturas relativamente bajas, que minimice el problema de descomposición de la alimentación y corrosión.

Sumario de la invención

La invención comprende un procedimiento para la producción de difluorometano (HFC-32), en el que el procedimiento es un procedimiento en fase vapor que comprende:

(a) proporcionar un recipiente de reacción;

(b) proporcionar en el recipiente de reacción carbono activado impregnado en un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte en el que el catalizador de ácido de Lewis fuerte se selecciona de haluros de Sb;

(c) activar el catalizador por pase por el carbono activado impregnado con el catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte fluoruro de hidrógeno anhidro gas y cloro gas;

(d) poner en contacto, en un estado de vapor en el recipiente de reacción que contiene el catalizador activado, fluoruro de hidrógeno y diclorometano a una temperatura en el intervalo de 60°C a 200°C para producir una corriente de producto que comprende difluorometano y uno o más de cloruro de hidrógeno, agente(s) reaccionante(s) hidrocarbonado(s) clorado(s) no reaccionado(s), compuestos intermedios poco fluorados y fluoruro de hidrógeno no reaccionado y

(e) separar difluorometano de la corriente de producto.

Descripción detallada de la invención

Y realizaciones preferidas

En general, el procedimiento de esta invención comprende proporcionar un catalizador de fluoración en fase vapor impregnando carbono activado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte. El catalizador de fluoración soportado preparado se carga después en cualquier recipiente de reacción adecuado, tal como un tubo de metal o reactor de tubo, para fabricar un lecho catalítico. El recipiente de reacción se construye preferiblemente de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos de fluoruro de hidrógeno, tal como níquel y aleaciones que contienen níquel tales como Hastelloy®, Inconel® y Monel®. Alternativamente, un recipiente de reacción revestido con fluoropolímeros también sería adecuado. Se activa entonces el lecho de carbono activado cargado con catalizador. Los procedimientos de activación son hacer pasar gas Cl₂ y fluoruro de hidrógeno anhidro (AHF) gas por el lecho a temperaturas moderadas de desde 20°C a 400°C, más preferiblemente entre 40°C y 300°C y, lo más preferiblemente, entre 50°C y 200°C. Se puede emplear para este fin cualquier cantidad adecuada de gas cloro y fluoruro de hidrógeno anhidro suficiente para activar con eficacia el catalizador de fluoración. En general, se emplea un mínimo de 1 mol de gas cloro por mol de catalizador de fluoración para activación del catalizador. Generalmente la cantidad de gas cloro empleado para este fin es de 1 mol a 10 moles, preferiblemente de 2 moles a 8 moles y especialmente 3 moles a 5 moles, de gas cloro por mol de catalizador. En general, se emplea un mínimo de 3 moles de fluoruro de hidrógeno anhidro gas por mol de catalizador de fluoración para activación del catalizador. Generalmente, la cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro gas empleada para este fin es de 3 moles a 10 moles, preferiblemente de 3 moles a 8 moles y especialmente 3 moles a 5 moles, de fluoruro de hidrógeno anhidro gas por mol de catalizador.

El catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte se selecciona de un grupo de haluros de Sb y lo más preferiblemente de los haluros de Sb (V) soportados sobre el carbono activado. La cantidad de catalizador empleada será cualquier cantidad catalíticamente eficaz, adecuada, suficiente para convertir el agente reaccionante hidrocarbonado halogenado en producto de hidrofurocarbono en la reacción en fase gaseosa de esta invención.

El agente reaccionante de diclorometano empleado en el procedimiento de esta invención se pone en contacto con HF en presencia del catalizador de fluoración de ácido de Lewis soportado sobre carbono activado en el recipiente de reacción para producir una corriente de producto de difluorometano, cloruro de hidrógeno ("HCl"), materia prima no reaccionada y fluoruro de hidrógeno no reaccionado ("HF"). El difluorometano producto se separa de la corriente de producto, generalmente en forma sustancialmente pura. La relación de agente reaccionante de fluoruro de hidrógeno a agente reaccionante diclorometano empleada en el procedimiento de esta invención será generalmente 2:1 o mayor. Generalmente, esta relación será de 2:1 a 50: 1, preferiblemente de 2:1 a 30:1 y más preferiblemente de 2:1 a 20:1.

Antes de introducir los agentes reaccionantes fluoruro de hidrógeno y diclorometano en el recipiente de reacción se pueden precalentar estos agentes reaccionantes, si se desea. La temperatura de precalentamiento variará en general con el agente reaccionante hidrocarbonado clorado empleado. Básicamente, los agentes reaccionantes fluoruro de hidrógeno y diclorometano deben estar en fase gaseosa (vapor) previamente a entrar en la zona de reacción. Esta etapa de precalentamiento también se puede emplear para proporcionar alimentaciones de agente reaccionante supercalentado, vaporizado, en cierta medida, aunque esto no es necesario. El precalentamiento de las alimentaciones de agente reaccionante generalmente será suficiente para calentarlas a aproximadamente la temperatura de reacción antes de entrar en la zona de reacción. La temperatura mantenida en la zona de reacción en el recipiente de reacción estará en general en un intervalo de desde 40°C a 400°C, preferiblemente en un intervalo de desde 50°C a 300°C, más preferiblemente en un intervalo de desde 50°C a 250°C y lo más preferiblemente en un intervalo de 60°C a 200°C.

La presión empleada en la zona de reacción en general no es crítica y puede ser atmosférica, superatmosférica o a vacío. Generalmente una presión de entre 35 kPa (5 psia) a 1.482 kPa (215 psia), preferiblemente de 70 kPa (10 psia) a 1.241 kPa (180 psia) y preferiblemente se empleará de 103 kPa (15 psia) a 793 kPa (115 psia). Lo más preferiblemente, la reacción se realiza a entre 103 kPa (15 psia) y 793 kPa (115 psia).

El tiempo de contacto, el tiempo requerido para que los agentes reaccionantes pasen por el lecho catalítico asumiendo un lecho catalítico de 100% de huecos, es típicamente de 1 a 120 segundos, preferiblemente de 2 a 60 segundos, más preferiblemente de 4 a 50 segundos y lo más preferiblemente de 5 a 30 segundos. La reacción se puede realizar o como una reacción discontinua o como una reacción continua. Generalmente se prefiere realizar la reacción como una reacción continua.

Para mantener una buena actividad catalítica del catalizador en el recipiente de reacción, se preferirá en general gas cloro alimentado conjuntamente al recipiente de reacción con las alimentaciones de agentes reaccionantes fluoruro de hidrógeno e hidrocarbano clorado. Cuando se realiza la reacción como una reacción continua, la cantidad de gas cloro alimentado conjuntamente a la zona de reacción será un mínimo de 0,005 moles de gas cloro por mol de diclorometano alimentado. Generalmente, la cantidad de gas cloro alimentado conjuntamente a la zona de reacción para este fin en una reacción continua será de 0,005 moles a 0,1 mol, preferiblemente de 0,01 moles a 0,05 moles, más preferiblemente de 0,01 moles a 0,025 moles, de gas cloro por mol de diclorometano alimentado. Si la reacción se realiza como una reacción discontinua, la cantidad de gas cloro alimentado conjuntamente empleado para este fin será un mínimo de 1 mol de gas cloro por mol de catalizador de fluoración de ácido de Lewis. Generalmente, la cantidad de gas cloro alimentado conjuntamente a la zona de reacción para este fin en una reacción discontinua será de 1 mol a 10 moles, preferiblemente de 2 moles a 8 moles y más preferiblemente de 3 moles a 5 moles, por mol de catalizador de fluoración de ácido de Lewis.

En otro aspecto de esta invención, los compuestos intermedios poco fluorados en la corriente de producto, de la que se ha separado el producto difluorometano deseado, puede ser, y preferiblemente es, retroalimentado a la zona de reacción del recipiente de reacción. También es deseable reciclar agentes reaccionantes no reaccionados de la corriente de producto, de la que se ha separado el producto o los productos hidrofluorocarbonados deseados, de vuelta a la zona de reacción del recipiente de reacción.

Se puede emplear cualquier método adecuado para separar el producto difluorometano deseado de la corriente de producto, tal como, por ejemplo, destilación.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo la reacción de fluoración en fase vapor en un reactor de 2,54 cm de diámetro x 81 cm de largo de Monel ®. Se calentó el reactor con una estufa eléctrica. El reactor fue precedido por un vaporizador, que también se calentó de manera eléctrica, que aseguraba que todas las alimentaciones del reactor fueran en el estado gaseoso antes de entrar en la zona de reacción. Se cargó el reactor con 242 ml de catalizador soportado sobre SbCl₅ que se preparó y activó por el siguiente método. Se preparó este catalizador de SbCl₅ impregnando SbCl₅ (169 g) en carbono activado Calgón PCB (malla 4x10) (340 ml). Se cargó en el reactor y se activó en el reactor antes de uso. Los procedimientos de activación fueron como sigue. Primero, se hizo fluir nitrógeno de 20 ml/min sobre el catalizador. En esta atmósfera de nitrógeno, se calentó el reactor a 100°C. Después, se permitió que fluyera HF anhidro y cloro por el reactor a 0,25 g/min y 0,3 g/min, respectivamente, durante 1 hora. Después de que pasara la hora, se interrumpió el flujo de cloro aunque continuaba fluyendo HF y N₂ por el lecho catalítico. El caudal del cloro se midió usando un caudalímetro másico Hastings y controlador. El caudal de HF se controló y se midió mediante un caudalímetro másico Porter Liquiflow ® conectado a Honeywell PlantScape DCS ® (Sistema de Control Distributivo) y se confirmó por el cambio de peso en el cilindro fuente.

Con la temperatura del reactor ya a 100°C y presión atmosférica, se aumentó el flujo de HF a 1,0 g/min, momento en que se detuvo el flujo de N₂. Se hizo pasar alimentación de HF sólo, cambio de peso en el cilindro fuente.

Con la temperatura del reactor ya a 100°C y presión atmosférica, se aumentó el flujo de HF a 1,0 g/min, momento en

que se detuvo el flujo de N₂. Se hizo pasar alimentación de HF sólo por el catalizador a esta velocidad durante aproximadamente ½ hora para asegurar la completa activación del catalizador antes de que empezara la alimentación de cloruro de metileno (HCC-30) a una velocidad de aproximadamente 0,31 g/min. Esto proporcionó una relación molar de HF a HCC-30 de entre 7:1-8:1. El caudal para los agentes reaccionantes, HCC-30 y HF, se midió con caudalímetros máxicos Porter Liquiflow ® y se controló mediante un Honeywell PlantScape DCS ® (Sistema de Control Distributivo) y se confirmó por el cambio de peso en los cilindros de fuente respectivos. El tiempo de contacto fue aproximadamente 9 segundos. El tiempo de contacto se define como volumen global (en ml) de catalizador dividido por caudal volumétrico de agentes reaccionantes (en ml/s). Se muestreó directamente la salida del reactor en un GC en línea, es decir, un cromatógrafo de gases Perkin Elmer ® 8500 usando una columna Fluorocol ® y detector FID, a fin de que se pudieran determinar las cantidades de especies orgánicas que salían reactor, durante el funcionamiento del proceso. La reacción en fase vapor transcurrió con bastante precisión a 100°C y presión atmosférica. La conversión de HCC-30 en estas condiciones fue 95,16% sobre una base molar. La selectividad de HFC-32 basada en % en moles fue 96,66% y el compuesto intermedio HCFC-31 presentó una selectividad de 2,18%.

15 Ejemplo 2

Se sometió el catalizador a la misma preparación y procedimiento de activación que se describió en el Ejemplo 1. Después se calentó el reactor a 180°C a presión atmosférica y se reanudaron las alimentaciones de HF y HCC-30 a las mismas velocidades que en el Ejemplo 1. El nuevo tiempo de contacto fue aproximadamente 7,25 segundos. La reacción se llevó a cabo en estas condiciones durante aproximadamente 9 horas, tiempo durante el cual la salida del reactor se muestreó de nuevo directamente en un GC en línea. La conversión de HCC-30 sobre una base molar fue 96,74%. La selectividad de HFC-32 basada en % en moles fue 96,93% y el compuesto intermedio HCFC-31 presentó una selectividad de 2,16%. La principal impureza observada por GC/MS fue HCC-40 cuya selectividad fue 0,88% en moles.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de difluorometano (HFC-32), comprendiendo el procedimiento:
 - (a) proporcionar un recipiente de reacción;
 - (b) proporcionar en el recipiente de reacción carbono activado impregnado con un catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte en el que el catalizador de ácido de Lewis fuerte se selecciona de los haluros de Sb;
 - (c) activar el catalizador por pase por el carbono activado impregnado con el catalizador de fluoración de ácido de Lewis fuerte, fluoruro de hidrógeno anhidro gas y cloro gas;
 - (d) poner en contacto, en un estado de vapor en el recipiente de reacción que contiene el catalizador activado, fluoruro de hidrógeno y diclorometano a una temperatura en el intervalo de 60°C a 200°C para producir una corriente de producto que comprende difluorometano (HFC-32) y uno o más de cloruro de hidrógeno, agente(s) reaccionante(s) hidrocarbonado(s) clorado(s) no reaccionado(s), compuestos intermedios poco fluorados y fluoruro de hidrógeno no reaccionado y
 - (e) separar difluorometano (HFC-32) de la corriente de producto.