

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 611**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09752568 .7**
96 Fecha de presentación: **23.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2346800**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2011**

54 Título: **Conversión de hidrofurocloropropanos a fluoropropenos**

30 Prioridad:
27.10.2008 US 108585 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:
NAPPA, MARIO JOSEPH

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 611 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

Conversión de hidrofluorocloropropanos a fluoropropenos

Información de antecedentes**Campo de la invención**

- 5 La presente descripción se refiere en general a métodos de síntesis de olefinas fluoradas.

Descripción de la técnica anterior

10 La industria de la fluoración ha venido trabajando durante las pasadas décadas para encontrar refrigerantes de sustitución para los hidrofluorocarbonos (HCFCs) y clorofluorocarbonos que agotan la capa de ozono (CFCs) y que se han ido eliminando de forma progresiva como consecuencia del Protocolo de Montreal. La solución para muchas aplicaciones ha sido la comercialización de compuestos de hidrofluorocarbono (HFC) para su uso como refrigerantes, disolventes, agentes para la extinción de incendios, agentes de soplado y propelentes. Estos nuevos compuestos, tales como refrigerantes de HFC, HFC-134a y HFC-125 que son los más ampliamente usados en la actualidad, presentan un potencial nulo de agotamiento de la capa de ozono y por tanto no se ven afectados por la actual legislación de eliminación progresiva derivada del Protocolo de Montreal.

15 Además de la preocupación sobre el agotamiento de la capa de ozono, el calentamiento global supone otro problema de interés ambiental en muchas de estas aplicaciones. De este modo, existe necesidad de composiciones que satisfagan tanto los estándares de bajo agotamiento de la capa de ozono así como también que presenten bajo potencial de calentamiento global. Por tanto, resultan necesarios procedimientos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluoroolefinas que no contengan cloro y que también presenten un escaso potencial de calentamiento global.

20 Los procesos para la preparación de fluoroolefinas mediante pirólisis de hidrofluoropropanos se describen en el documento WO 2008/002499 y en el documento US 2006/0094911.

Sumario

25 Se describe un método para producir fluoropropenos de fórmula $CF_3CX=CX_2$, en la que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, que comprende pirolizar un hidrofluorocloropropano de fórmula CF_3CXYCX_2Y , en el que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, y un Y es Cl y el otro Y es H, en fase gas en un recipiente de reacción, mantenido a temperatura suficientemente elevada para llevar a cabo la pirólisis de dicho hidrofluorocloropropano hasta dicho fluoropropeno, en el que la selectividad para la producción de fluoropropeno es de al menos 80 %, en ausencia de catalizador.

30 La descripción general siguiente y la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicatorias únicamente y no son restrictivas de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

35 Se describe un método para producir fluoropropenos de fórmula $CF_3CX=CX_2$, en la que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, que comprende pirolizar un hidrofluorocloropropano de fórmula CF_3CXYCX_2Y , en el que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, y un Y es Cl y el otro Y es H, en fase gas en un recipiente de reacción, mantenido a temperatura suficientemente elevada para llevar a cabo la pirólisis de dicho hidrofluorocloropropano hasta dicho fluoropropeno, en el que la selectividad para la producción de fluoropropeno es de al menos 80 %, en ausencia de catalizador.

40 Se han descrito anteriormente muchos aspectos y realizaciones y son meramente ejemplares y no limitantes. Tras la lectura de la presente memoria descriptiva, los expertos artesanos apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones sin que ello suponga apartarse del alcance de la invención.

Otras características y ventajas de una o más de las realizaciones resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y a partir de las reivindicaciones.

Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

45 Según se usa en el presente documento, los términos pirolizar y pirólisis se refieren a la descomposición o ruptura de un material o compuesto debido al calor en ausencia de oxígeno y cualesquiera otros reactivos.

Según se usa en el presente documento, recipiente de reacción se refiere a cualquier recipiente en el que se pueda llevar a cabo la reacción bien en modo discontinuo, o en modo continuo. Recipientes apropiados incluyen recipientes de reactor discontinuo o reactores tubulares.

50 En una realización, el recipiente de reacción está formado por materiales que son resistentes a la corrosión y que

incluyen acero inoxidable, Hastelloy, Inconel, Monel, oro, oro revestido o cuarzo.

Según se usa en el presente documento, el porcentaje de selectividad se define como el peso de un producto deseado formado, como fracción de la cantidad total de productos formados en la reacción y excluyendo el clorofluorocarbono de partida.

- 5 Según se usa en el presente documento, el porcentaje de conversión se define como 100 %, menos el porcentaje en peso de hidroc fluorocloropropano de partida en el efluente del recipiente de reacción.

10 El hidroc fluorocloropropano descrito en el presente documento tiene la fórmula CF_3CX_2Y , en la que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, y un Y es Cl y el otro Y es H. El fluoropropeno descrito en el presente documento tiene la fórmula $CF_3CX=CX_2$ en el que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F. Hidroc fluorocloropropanos representativos incluyen 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano, 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano, 1,1,1,3-tetrafluoro-2-cloropropano, 1,1,1,3-tetrafluoro-3-cloropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-cloropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoro-3-cloropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-cloropropano y 1,1,1,3,3,-pentafluoro-3-cloropropano.

15 Fluoropropenos representativos incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno.

20 En una realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y el fluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano y el fluoropropeno es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,3-tetrafluoro-2-cloropropano y el fluoropropeno es 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,3-tetrafluoro-3-cloropropano y el fluoropropeno es 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-cloropropano y el fluoropropeno es 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,2,3-pentafluoro-3-cloropropano y el fluoropropeno es 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,3,3,-pentafluoro-2-cloropropano y el fluoropropeno es 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano es 1,1,1,3,3-pentafluoro-3-cloropropano y el fluoropropano es 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno.

30 En una realización, los fluoropropenos se preparan por medio de deshidrocloración térmica de hidroc fluorocloropropanos. Esta reacción tiene lugar de forma selectiva, en ausencia de catalizador. En una realización, se introduce en hidroc fluorocloropropano en el interior de un recipiente de reacción en el que se mantiene la temperatura a una temperatura suficientemente elevada para llevar a cabo la deshidrocloración térmica del hidroc fluorocloropropano. En una realización, la temperatura es suficientemente elevada como para llevar a cabo la deshidrocloración térmica del hidroc fluorocloropropano hasta un porcentaje de conversión de al menos 50 %. En otra realización, la temperatura es suficientemente elevada para llevar a cabo la deshidrocloración térmica del hidroc fluorocloropropano hasta un porcentaje de conversión de al menos 65 %. En otra realización, la temperatura es suficientemente elevada como para llevar a cabo la deshidrocloración térmica del hidroc fluorocloropropano hasta un porcentaje de conversión de al menos 80 %. En otra realización, la temperatura es suficientemente elevada para llevar a cabo la deshidrocloración térmica del hidroc fluorocloropropano hasta un porcentaje de conversión de al menos 70 % durante al menos 12 horas de operación continua.

40 En una realización, el hidroc fluorocloropropano se introduce en el interior de un recipiente de reacción en el que se mantiene la temperatura en un valor dentro del intervalo de 500 °C a 700 °C. En otra realización, se mantiene la temperatura del recipiente de reacción dentro del intervalo de 500 °C a 650 °C. En otra realización, se mantiene la temperatura del recipiente de reacción en un valor suficientemente elevado para llevar a cabo la pirólisis del hidroc fluorocloropropano para dar fluoropropeno con una selectividad de 80 % o mayor. En otra realización, se mantiene la temperatura del recipiente de reacción en un valor suficientemente elevado para llevar a cabo la pirólisis del hidroc fluorocloropropano para dar lugar a fluoropropeno con una selectividad de 85 % o mayor.

45 En una realización, el recipiente de reacción está formado por materiales que son resistentes a la corrosión. En una realización, estos materiales comprenden aleaciones, tales como acero inoxidable, Hastelloy, Inconel, Monel y oro, oro revestido o cuarzo.

50 En una realización, el hidroc fluorocloropropano se pre-calienta en un vaporizador hasta una temperatura de 30 °C a 100 °C. En otra realización, el hidroc fluorocloropropano se pre-calienta en un vaporizador a una temperatura de 30 °C a 80 °C.

En algunas realizaciones, se usa gas diluyente inerte como gas portador para el hidroc fluorocloropropano. En una realización, el gas portador se escoge entre nitrógeno, argón, helio o dióxido de carbono.

55 Según se usa en el presente documento, se pretende que los términos "comprende", "comprender", "incluye", "incluir", "tiene", "tener" o cualquier otra de sus variaciones, abarquen una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, producto o aparato que comprenda una lista de elementos no se encuentra necesariamente limitado únicamente a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no listados de forma expresa o inherentes a dicho proceso, método, producto o aparato. Además, a menos que se afirme expresamente lo contrario,

"o" se refiere a un aspecto inclusivo o y no se refiere a un aspecto exclusivo o. Por ejemplo, la condición de A o B queda satisfecha por uno de los siguientes: A es verdadero (o se encuentra presente) y B es falso (o no se encuentra presente), A es falso (o no se encuentra presente) y B es verdadero (o se encuentra presente), y tanto A como B son verdaderos (o se encuentran presentes).

- 5 También, el uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes descritos en el presente documento. Esto se hace únicamente para la conveniencia y para proporcionar un sentido general del alcance de la presente invención. La presente memoria descriptiva debe leerse de manera que incluye uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, a menos que resulte obvio que el significado sea el contrario.

- 10 Los números de grupo que corresponden a las columnas de la Tabla Periódica de los Elementos usan la convención de "Nueva Notación" como se muestra en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81ª edición (2000-2001).

- 15 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el que se comprende comúnmente por el experto común en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la práctica o en el ensayo de las realizaciones de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales apropiados. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, que incluye las definiciones, ejerce el control. Además, los materiales, los métodos y los ejemplos son únicamente ilustrativos y no se pretende que sean limitantes.

Ejemplos

- 20 A continuación se describen más los conceptos descritos en el presente documento por medio de los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

Leyenda

HFC-244bb es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano

HFO-1234yf es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

HCFO-1233xf es 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

25 Ejemplo 1

El Ejemplo 1 demuestra la conversión de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en ausencia de catalizador.

- 30 Se calentó un tubo de inconel vacío (1/2 pulgada o 13 mm de diámetro externo) con una zona caliente de aproximadamente 12 pulgadas (30 cm) hasta una temperatura de entre 500 °C y 626 °C, y se alimentó HFC-244bb a 0,52 ml/h a través de un vaporizador fijado a 40 °C usando un arrastre de N₂ de 2,4 sccm (4,0 x 10⁻⁸ m³). Se analizó el efluente del reactor usando un GCMS en línea, presentándose los resultados en porcentaje en moles. La Tabla 1, siguiente, presenta los resultados de conversión en porcentaje, selectividad en porcentaje y temperatura de operación.

Tabla 1

<u>Temperatura °C</u>	<u>Conversión de 244b</u>	<u>Selectividad frente a</u> <u>1234yf</u>	<u>Selectividad frente a</u> <u>1233xf</u>
500	16,2 %	80 %	8 %
550	65,4 %	88 %	2 %
574	86,4 %	88 %	2 %
601	99,6 %	85 %	< 1 %
626	99,8 %	83 %	1 %

35 Ejemplo 2

El Ejemplo 2 demuestra la conversión de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en ausencia de catalizador.

- 40 Se calentó un tubo de inconel vacío (1/2 pulgada o 13 mm de diámetro externo) con una zona caliente de aproximadamente 12 pulgadas (30 cm) hasta 575 °C y se alimentó HFC-244bb a 0,35 ml/h a través de un vaporizador fijado a 40 °C usando un arrastre de N₂ de 3,6 sccm (6,0 x 10⁻⁸ m³). Se operó el reactor durante un total de 19 horas de forma continua, y se tomaron muestras de forma periódica y se analizaron para determinar el % de conversión de HFC-244bb, y la selectividad frente a HFO-1234yf. Se analizó el efluente del reactor usando un

ES 2 391 611 T3

GCMS en línea, y la Tabla 2 siguiente presenta una media de al menos dos inyecciones en línea en una condición dada; los porcentajes son porcentajes en moles. Los datos de la Tabla 2 muestran el rendimiento de la presente reacción para preparar HFO-1234yf por medio de la eliminación de HCl durante el período de 19 horas de operación.

Tabla 2

<u>Horas</u>	<u>Conversión de 244b</u>	<u>Selectividad frente a 1234yf</u>	<u>Selectividad frente a 1233xf</u>
3	80 %	84 %	6 %
4	75 %	80 %	9,7 %
8	81 %	72 %	17 %
12	81 %	70 %	20 %
15	82 %	78 %	14 %
19	85 %	73 %	19,6 %

5 Ejemplo 3

El Ejemplo 3 demuestra la conversión de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en ausencia de catalizador en un tubo revestido de oro.

Se calentó un tubo revestido de oro vacío (1/2 pulgada o 13 mm de diámetro externo) con una zona caliente de aproximadamente 12 pulgadas (30 cm) hasta 550 °C y se alimentó HFC-244bb a 0,75 ml/h a través de un vaporizador fijado a 40 °C usando un arrastre de N₂ de 3,75 sccm (6,25 x 10⁻⁸ m³). Se analizó el efluente del reactor usando un GCMS en línea, presentándose los resultados en porcentaje en moles. La Tabla 3 siguiente muestra la conversión en porcentaje, la selectividad en porcentaje y la temperatura de operación.

Tabla 3

<u>Temperatura °C</u>	<u>Conversión de 244b</u>	<u>Selectividad frente a 1234yf</u>	<u>Selectividad frente a 1233xf</u>
550	72 %	94 %	2 %

Ejemplo Comparativo 1

15 El Ejemplo Comparativo 1 demuestra la deshidrocloración de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en presencia de un catalizador de carbono activado.

20 Se llenó un tubo de inonel (1/2 pulgada o 13 mm de diámetro externo) con 4 cc (1,99 g) de cubierta de coco de Polinesia PCB lavada con ácido basada en carbono de Calgon (tamaño de malla de 6-10). Se alimentó HFC-244bb a 1,04 ml/h a través de un vaporizador fijado a 40 °C usando un arrastre de N₂ de 2,4 sccm (4,0 x 10⁻⁸ m³) dando un tiempo total de contacto de aproximadamente 32 segundos al tiempo que se controlaba la temperatura del reactor en 400 °C.

Los datos de la Tabla 4 muestran el rendimiento del presente proceso con un catalizador de carbono activado para preparar HFO-1234yf por medio de la eliminación de HCl durante un período de 15 horas de operación.

Tabla 4

<u>Horas</u>	<u>Conversión de 244b</u>	<u>Selectividad frente a 1234yf</u>	<u>Selectividad frente a 1233xf</u>
1	78 %	67 %	13 5
2	75 %	59 %	18 %
3	68 %	56 %	22 %
4	58 %	44 %	27 %
5	51 %	31 %	35 %
6	46 %	15 %	39 %
7	46 %	6 %	38 %
8	47 %	3 %	32 %

ES 2 391 611 T3

<u>Horas</u>	Conversión de <u>244b</u>	Selectividad frente a <u>1234yf</u>	Selectividad frente a <u>1233xf</u>
9	45 %	2 %	29 %
10	31 %	3 %	36 %
11	21 %	5 %	64 %
12	23 %	5 %	66 %
13	24 %	5 %	67 %
14	24 %	6 %	73 %
15	23 %	6 %	72 %

Nótese que no se requieren todas las actividades descritas anteriormente en la memoria descriptiva general o en los ejemplos, que puede ocurrir que no se requiera una parte de la una actividad específica, y que se puedan llevar a cabo una o más actividades adicionales además de las descritas. Aún más, el orden el que se listan las actividades no necesariamente es el orden en el que se llevan a cabo.

- 5 En la memoria descriptiva anterior, se han descrito los conceptos haciendo referencia a las realizaciones específicas. No obstante, el experto en la técnica aprecia que se pueden llevar a cabo varias modificaciones y cambios sin que ello suponga apartarse del alcance de la invención tal y como se explica en las reivindicaciones siguientes. Por consiguiente, la memoria descriptiva y las figuras deben interpretarse como ilustrativas en lugar de en sentido restrictivo, y se pretende que dichas modificaciones queden incluidas dentro del alcance de la invención.
- 10 Se han descrito anteriormente beneficios, otras ventajas y soluciones a los problemas con respecto a realizaciones específicas. No obstante, los beneficios, las ventajas, las soluciones a los problemas y cualesquiera características que puedan producir un beneficio, ventaja o solución que ocurra o suceda de manera más pronunciada no deben interpretarse como característica crítica, requerida o esencial de cualquiera o de todas las reivindicaciones.
- 15 Debe apreciarse que determinadas características que se describen, por motivos de claridad, en el presente documento en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación en una realización sencilla. Por el contrario, varias características que se describen, por motivos de claridad, en el contexto de una realización sencilla, también se pueden proporcionar por separado y en cualquier sub-combinación. Además, la referencia a los valores que se afirman en los intervalos incluye cada valor y todos los valores dentro del intervalo.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para producir un fluoropropeno de fórmula $CF_3CX=CX_2$, en la que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, que comprende
- 5 pirolizar un hidrofurocloropropano de fórmula CF_3CXYCX_2Y , en el que cada X es F o H, al menos un X es H, y al menos un X es F, y un Y es Cl y el otro Y es H, en fase gas en un recipiente de reacción, mantenido a temperatura suficientemente elevada para llevar a cabo la pirólisis de dicho hidrofurocloropropano hasta dicho fluoropropeno, en el que la selectividad para la producción de fluoropropeno es de al menos 80 %, en ausencia de catalizador.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha selectividad para la producción de dicho fluoropropeno es de al menos 80 % trascurridas aproximadamente 4 horas de operación continua.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en el que dicha selectividad para la producción de dicho fluoropropeno es de al menos 70 % trascurridas aproximadamente 12 horas de operación continua.
4. El método de la reivindicación 1 en el que la temperatura del recipiente de reacción se mantiene dentro del intervalo de 500 °C a 700 °C.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en el que dicha selectividad para la producción de dicho fluoropropeno es de al menos 85 %.
6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho hidrofurocloropropano se pre-calienta en un vaporizador a una temperatura de 30 °C a 100 °C.
7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho hidrofurocloropropano alimentado al recipiente de reacción además comprende un gas portador inerte.
- 20 8. El método de la reivindicación 7, en el que el gas portador inerte se escoge entre nitrógeno, argón, helio o dióxido de carbono.
9. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura del recipiente de reacción se mantiene dentro del intervalo de 500 °C a 650 °C.
- 25 10. El método de la reivindicación 1, en el que el hidrofurocloropropano se escoge entre el grupo que consiste en 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano, 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano, 1,1,1,3-tetrafluoro-2-cloropropano, 1,1,1,3-tetrafluoro-3-cloropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoro-2-cloropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoro-3-cloropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoro-2-cloropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoro-3-cloropropano.
11. El método de la reivindicación 1, en el que el hidrofurocloropropano es 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.