

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 897**

51 Int. Cl.:

C07C 17/38 (2006.01)
C07C 17/354 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2008 E 08850470 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2209759**

54 Título: **Fabricación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2-tetrafluoropropano a través de hidrogenación catalítica**

30 Prioridad:

16.11.2007 US 3449
04.11.2008 US 264735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2013

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
LAW DEPARTMENT AB/2B 101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962, US

72 Inventor/es:

YANG, SHUWU y
TUNG, HSUEH SUNG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 428 897 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

Fabricación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2-tetrafluoropropano a través de hidrogenación catalítica

5 ANTECEDENTES**1. Campo de la descripción**

10 La presente descripción se refiere a la fabricación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2-tetrafluoropropano a través de hidrogenación catalítica.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb) son útiles como alternativas a CFCs y HCFCs o como material de alimentación para producir hidrofluoro-olefinas, que han sido utilizadas como refrigerantes, agentes de soplado y disolventes.

20 236ea y 245eb se pueden sintetizar, respectivamente, mediante hidrogenación de hexafluoropropeno (HFP) y 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye), respectivamente. Para la hidrogenación de HFP en 236ea, se han reseñado catalizadores de Pd/Al₂O₃ (Invest. Akand. Nauk s.s.s.r., Otdel. Kim. Nauk. 1960, 1 412-18), Pd/C (solicitudes japonesas publicadas JP8165256 y JP8169851) y Pd/BaSO₄ (solicitud japonesa publicada JP8165256). En la patente de EE.UU. N° 5.679.875 se ha reseñado el uso de catalizadores de paladio fomentados en ausencia de HF.

25 El documento WO-A-94/27940 describe un procedimiento para la preparación de 245eb a través de la deshidrohalogenación de 236ea. Se proporciona un producto 1225ye que luego se hidrogena en presencia de un catalizador y fluoruro de hidrógeno para obtener el producto 245eb deseado. Metales del Grupo VIII y renio se describen como adecuados para uso en calidad del catalizador de hidrogenación. Níquel Raney se proporciona como un ejemplo, y un catalizador de paladio sobre carbono se describe como particularmente preferido para este fin.

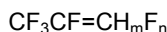
30 El documento US-A-2007/0179324 describe, en general, una cadena de reacción que comprende la hidrogenación de una olefina para proporcionar un compuesto saturado el cual es luego deshidrohalogenado para proporcionar fluoro-olefinas con un grado menor de fluoración que la olefina de partida. La descripción en este documento está enfocada a las velocidades de conversión y selectividad de este tipo de reacciones.

35 Sería deseable desarrollar otros catalizadores de hidrogenación que ofrecieran un buen comportamiento, una larga vida y un bajo coste.

SUMARIO

40 De acuerdo con la presente descripción, se proporciona un procedimiento de hidrogenación catalítica para producir compuestos hidrofluorocarbonados, seleccionados de 236ea y 1,1,1,2-tetrafluoropropano (254eb).

45 El procedimiento tiene la etapa de poner en contacto, es decir, hacer reaccionar, hidrógeno con un compuesto precursor representado por la siguiente fórmula:



50 en donde m es 0 ó 2; n es 0 ó 2; y m + n = 2. El contacto se lleva a cabo en presencia de un catalizador sólido y en presencia o ausencia de un gas inerte. El catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste en Fe, Co, Cu, Cr, Ru, Ag, Os, Ir, Au, Sn y cualesquiera combinaciones de los mismos. Para la hidrogenación de 1234yf para dar 254eb, también se puede utilizar Pd en calidad de catalizador, además de los otros metales antes referenciados. Estos metales están preferiblemente soportados sobre un vehículo tal como carbono activado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

55 El procedimiento tiene la etapa de poner en contacto, es decir, hacer reaccionar hidrógeno con un compuesto precursor representado por la siguiente fórmula:



60

en donde m es 0 ó 2; n es 0 ó 2; y $m + n = 2$. El contacto se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación de metal y en presencia o ausencia de un gas inerte.

El procedimiento puede incluir las siguientes reacciones:

- 5 (1) $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (HFP) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHF}-\text{CHF}_2$ (236ea) (en donde $m = 0$, $n = 2$) y
 (2) $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf) + $\text{H}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHF}-\text{CH}_3$ (254eb) (en donde $m = 2$, $n = 0$).

En las reacciones de hidrogenación se pueden utilizar los siguientes catalizadores: Fe, Co, Cu, Cr, Ru, Ag, Os, Ir, Au, Sn y cualesquiera combinaciones de los mismos. Para la hidrogenación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) para dar 254eb, también se puede utilizar Pd en calidad de catalizador, además los otros metales antes referenciados.

Si se desea, se puede utilizar un promotor/modificador de catalizador para modificar la reactividad y estabilidad del catalizador. Cuando se utiliza junto con otros metales en un catalizador, Cr o Sn pueden comportarse como un promotor/modificador.

15 El catalizador puede estar soportado o no soportado. Ejemplos de catalizadores no soportados incluyen Cu-Cr. Ejemplos de soportes de catalizador incluyen C (carbono) y materiales carbonáceos, Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, ZrO_2 , TiO_2 , ZnO, CeO_2 , La_2O_3 , fluoruros de metales (p. ej. MgF_2 , AlF_3 , LaF_3) y BaSO_4 . Un material carbonáceo preferido es carbono activado. Soportes preferidos son carbono activado y Al_2O_3 . Para un catalizador soportado sobre un soporte oscila entre 0,01 y 50% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 25% en peso y lo más preferiblemente entre 1 y 10% en peso, basado en el peso total del metal sobre el soporte.

25 Los catalizadores, ya sean soportados o no soportados, se calcinan preferiblemente en un gas inerte tal como nitrógeno, helio y/o argón, a una temperatura de 100°C hasta 750°C, preferiblemente a 200°C hasta 600°C, y más preferiblemente a 350°C hasta 500°C. Para la mayoría de los catalizadores, después de la calcinación y antes de la reacción, los catalizadores se tratan/activan con hidrógeno o un gas inerte tal como nitrógeno, helio y/o argón, o una combinación de los mismos. El tratamiento se lleva a cabo a una temperatura de 0°C a 600°C, preferiblemente a 20°C hasta 500°C y, lo más preferiblemente, a 200°C hasta 400°C.

30 Las reacciones de hidrogenación se pueden llevar a cabo en fase de vapor o en fase líquida. El compuesto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ puede estar en un estado gaseoso o líquido dependiendo de las condiciones (es decir, temperatura y presión).

35 El procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor de una manera continua o en tandas. El reactor puede ser un reactor de lecho fijo continuo (convencional o lecho por goteo), un reactor de lecho móvil, un reactor en tandas o un CSTR (siglas inglesas de reactor de tanque agitado continuo). Para obtener un mejor control de la temperatura de reacción, la alimentación puede diluirse opcionalmente con un gas inerte (p. ej. N_2 , Ar, He) o mediante reciclaje de al menos una parte o porción de la corriente de producto. La corriente de producto reciclada puede contener productos tales como 236ea o 254eb, o reaccionantes que no han reaccionado ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ y/o hidrógeno). La alimentación también se puede diluir con el producto diana con el fin de controlar eficazmente el calor generado durante la reacción de hidrogenación exotérmica. En el caso de que se utilice un diluyente de la alimentación, la relación en volumen de la alimentación al diluyente es de 0,01 a 100, preferiblemente de 0,05 a 20 y más preferiblemente de 0,25 a 4. Alternativamente, el catalizador se puede diluir opcionalmente mediante simples empaquetamientos de soporte o de metal cuando se utiliza un reactor de lecho fijo.

45 Los compuestos precursores (hidrofluoropropenos y fluoropropenos), es decir, los compuestos $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$, incluyen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (HFP) y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (1234yf). Los hidrofluoropropanos producto incluyen $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CHF}_2$ (236ea) y $\text{CF}_3\text{CHF}-\text{CH}_3$ (254eb).

50 La reacción se lleva a cabo a una temperatura y presión y durante un tiempo de contacto suficientes para efectuar la conversión. La temperatura de reacción puede oscilar entre -30°C y 600°C, por ejemplo de -30°C a 500°C para un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, preferiblemente a 20°C hasta 400°C y más preferiblemente a 60°C hasta 200°C. La presión de reacción puede oscilar entre 1,01 y 20265 kPa (0,01 a 200 atm) y preferiblemente entre 10,1 y 5066 kPa (0,1 a 50 atm). La relación de alimentación molar de hidrógeno a $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ (HFP o 1234yf) puede oscilar entre 0,1 y 20, preferiblemente entre 0,5 y 10 y más preferiblemente entre 1 y 5. El tiempo de contacto del compuesto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ con el catalizador puede oscilar entre 0,0001 segundos y 100 horas, y preferiblemente de 0,1 segundo a 30 horas. Por ejemplo, para un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, se puede emplear una presión de reacción de (1,01 kPa) 0,01 atm a 10133 kPa (100 atm) y un tiempo de contacto de 0,0001 segundos a 100 horas. En un reactor en fase gas-sólido continuo, el tiempo de contacto es más preferiblemente de aproximadamente 1 segundo hasta aproximadamente 10 minutos. En un reactor líquido-sólido en tandas, el tiempo de contacto es más

preferiblemente de aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 30 horas.

La conversión del compuesto $CF_3CF=CH_mF_n$ es preferiblemente de 20% a 100% y, lo más preferiblemente de 70% a 100%. La selectividad para el hidrofluorocarbono diana, es decir, 236ea o 254eb, es preferiblemente de 20% a 100% y, lo más preferiblemente, de 70% a 100%.

Los siguientes, son ejemplos de la presente descripción y no han de considerarse como limitantes.

EJEMPLOS

Preparación de catalizadores de metales soportados sobre carbono (metal/C):

La cantidad designada de sal de metal se disolvió en agua desionizada (la cantidad de agua se calculó a partir del volumen de poros de un soporte). Después de haber disuelto por completo las sales, la cantidad designada de carbono activado (pre-secado a 100°C hasta 120°C durante 12 horas (h)) se vertió lentamente en la disolución, o viceversa. La pasta se agitó de manera continua para conseguir una impregnación homogénea y luego se colocó en una campana de ventilación durante una noche para permitir una impregnación adecuada. Subsiguientemente, la muestra impregnada se secó en una estufa a 100°C hasta 120°C durante 12 horas y se calcinó a 400°C hasta 500°C durante 4 horas bajo una corriente de nitrógeno. Las sales de metales utilizadas para preparar Ni/C (níquel/carbono activado), Pd/C (paladio/carbono activado), Pt/C (platino/carbono activado), Ru/C (rutenio/carbono activado), Co/C (cobalto/carbono activado) y Cu/C (cobre/carbono activado) eran $Ni(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$, H_2PtCl_6 , $RuCl_3$, $Co(NO_3)_2$ y $Cu(NO_3)_2$, respectivamente.

El soporte de carbono activado utilizado era Shirasagi C2X 4/6-2 nodulado de Japan EnviroChemicals, Ltd., que es un soporte de carbono activado altamente purificado con una superficie específica superior a 1000 m²/g (metros cuadrados por gramo) y un diámetro de poros medio de 23 Å (angstroms).

Aproximadamente 25 ml de catalizador calcinado se cargaron en un reactor Monel tubular de 19 mm (3/4 de pulgada). La temperatura del reactor se midió mediante un haz termopar de 5 puntos (separación de 101 mm (4 pulgadas) entre termopares) acomodado en una vaina en el centro del reactor. Antes de la reacción, el catalizador se redujo primero con hidrógeno en las condiciones dadas en los ejemplos que figuran más adelante. Después de la reducción, el reactor se enfrió hasta la temperatura designada y luego se introdujeron reaccionantes orgánicos e hidrógeno. Los reaccionantes que no habían reaccionado y los productos se analizaron mediante cromatografía de gases en línea.

Ejemplo 1: Reactividad de diferentes catalizadores de metales

Todos los catalizadores sometidos a ensayo eran catalizadores soportados. Catalizadores de Pt/C y Ru/C se diluyeron con empaquetamientos Monel y se redujeron a 200°C durante 2 horas antes del uso. Catalizadores de Ni/C, Co/C y Cu/C se redujeron a 400°C durante 2 horas antes de introducir la alimentación de HFP (hexafluoropropeno). Después de reacción durante 8 horas, el catalizador de Pt al 0,5%/C (platino al 0,5 por ciento en peso basado en el peso total del catalizador soportado) proporcionó una conversión de HFP de 44,5% y una selectividad de 236ea de 76,0%, mientras que Ru al 1%/C exhibía una conversión de HFP de 15,1% y una selectividad de 236ea del 44,5%. Para Ni al 10%/C, la conversión de HFP y la selectividad de 236ea eran 32,4% y 92,7%, respectivamente. Co al 10%/C no era tan activo como Ni al 10%/C. Co al 10%/C mostró una conversión de HFP de 4,8% y una selectividad de 236ea de 43,1% a 200°C. Cu al 10%/C no era activo por debajo de 200°C. A 300°C, Co al 10%/C mostró una conversión de 8,1% y una selectividad de 94,9%, pero el catalizador se desactivó rápidamente a esta temperatura, posiblemente debido a la sinterización de las partículas de cobre. La Tabla 1 recoge la reactividad de algunos catalizadores para la hidrogenación de HFP para dar 236ea.

Tabla 1

(Actividad y selectividad de HFP por 236ea en diferentes catalizadores de metales)

Catalizador	Cantidad de catalizador	Temperatura (°C)	Conversión de HFP (%)	Selectividad de 236ea (%)
Pt al 0,5%/C**	2 g + 10 g de empaquetamiento Monel	100	44,5	76,0
Ru al 1%/C	2 g + 10 g de empaquetamiento Monel	100	15,1	44,5
Ni al 10%/C**	25 ml	100	34,4	92,7

ES 2 428 897 T3

Co al 10%/C	25 ml	100	1,3	93,1
		150	2,6	73,2
		200	4,8	43,1
Cu al 10%/C	25 ml	200	0,2	97,2
		250	2,9	96,7
		300	8,1	94,9
* Condiciones de la reacción: velocidad de alimentación de HFP: 20 g/h (gramos/hora); relación molar H ₂ /HFP = 1,2				
** Ejemplos Comparativos				

A la vista de los ejemplos que anteceden resulta evidente que algunos catalizadores de metales son activos y selectivos para las reacciones de hidrogenación.

- 5 Debe entenderse que la descripción que antecede es ilustrativa de la presente descripción. La presente descripción pretende abarcar todas las alternativas, modificaciones y variaciones que caigan dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de hidrogenación catalítica para producir 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano o 1,1,1,2-tetrafluoropropano, que comprende:
5 poner en contacto hidrógeno con un compuesto representado por la siguiente fórmula:
- $$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$$
- 10 en donde m es 0 ó 2; n es 0 ó 2; y $m + n = 2$; en el que el catalizador de hidrogenación se selecciona del grupo que consiste en Fe, Co, Cu, Cr, Ru, Ag, Os, Ir, Au, Sn y cualesquiera combinaciones de los mismos.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se calcina a 100°C hasta 750°C antes de ser puesto en contacto con hidrógeno.
- 15 3.- El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la temperatura de reacción es -30°C a 600°C.
- 4.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la presión de reacción es 1,01 a 20265 kPa (0,01 atm a 200 atm), y en el que el tiempo de contacto es de 0,0001 segundos a 100 horas.
- 20 5.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que la relación molar de hidrógeno a $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ oscila entre 0,5 y 20.
- 6.- El procedimiento de cualquier reivindicación precedente, en el que el contacto se lleva a cabo cuando el compuesto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ se encuentra en fase de vapor.
- 25 7.- El procedimiento de cualquier reivindicación 1 a 5 precedente, en el que el contacto se lleva a cabo con el compuesto $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_m\text{F}_n$ en fase líquida.