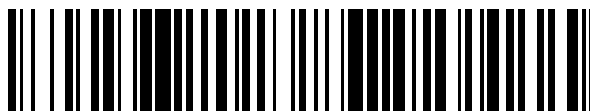


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 095**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2012** **E 12773066 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016** **EP 2760811**

54 Título: **Procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

27.09.2011 FR 1158604

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

24.02.2016

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**PIGAMO, ANNE;
DOUCET, NICOLAS y
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 561 095 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

Procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

La presente invención se relaciona con un procedimiento de fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende al menos una etapa de fluoración en fase gaseosa en presencia de un catalizador.

5 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), debido a su bajo poder de recalentamiento "Potencial en Calentamiento Global", se considera como un candidato potencial para reemplazar el HFC-134a en la climatización de automoción.

10 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede obtenerse a partir del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) haciendo reaccionar el HFO-1225ye con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb); el HFC-245eb así formado es a continuación sometido a una etapa de deshidrofluoración en presencia de hidróxido de potasio (Knunyants et al., Journal of Academy of Sciences of the USSR, page 1312-1317, August, 1960).

15 El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede ser obtenido de igual manera haciendo reaccionar el 2-cloro,3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con HF en presencia de un catalizador para producir en un primer tiempo el 1,1,1,2-tetrafluoro,2-cloropropano (HCFC-244bb), luego el HCFC-244bb reacciona con el HF sobre un segundo catalizador (WO 2007/079431).

El 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede ser obtenido de igual manera a partir de los pentacloropropanos o tetracloropropanos pasando por el 2-cloro,3,3,3-trifluoropropeno como intermediario.

20 El documento WO 2010/123154 describe un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf haciendo reaccionar el HCFO-1233xf con el HF en presencia de oxígeno con la ayuda de un catalizador de óxido de cromo de fórmula CrO_m , con $1,5 < m < 3$, eventualmente fluorado. Este documento enseña que para obtener una buena selectividad en HFO-1234yf, la temperatura de reacción debe estar comprendida entre 330 y 380°C a una presión de 0,08 a 0,2 MPa con una relación molar de oxígeno con respecto al HCFO-1233xf comprendida entre 0,1 y 1 y una relación molar de HF con respecto al HCFO-1233xf comprendida entre 4 y 30.

25 El documento WO 2010/123154 no se interesa más que en la selectividad del HFO-1234yf para una duración de reacción muy baja (máximo 45 horas). Así, la conversión no es más que del 6,2% como en el ejemplo 3 después de 45 horas de reacción.

Ahora bien, para que un procedimiento sea viable industrialmente no solamente debe ser elevada la selectividad sino también la conversión. Además, los comportamientos deben ser casi constantes en el tiempo.

30 La solicitante ha puesto a punto ahora un procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que puede ser utilizado industrialmente y no presenta el inconveniente del arte anterior. Más precisamente, la presente invención suministra un procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de los halopropanos de fórmulas $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$ y $\text{CX}_3\text{CFXCH}_3$, halopropanos de fórmulas $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, $\text{CClX}_2\text{CCNCH}_2$ y $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, con X que representa independientemente un átomo de flúor o de cloro.

35 El procedimiento según la presente invención comprende al menos una etapa (FCO) en el curso de la cual el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno eventualmente en mezcla con al menos un halopropano(s) de fórmulas $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$ y $\text{CX}_3\text{CFXCH}_3$ y/o al menos un halopropano(s) de fórmulas $\text{CClX}_2\text{CCNCH}_2$ y $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, con X que representa independientemente un átomo de flúor o de cloro, reacciona o reaccionan con el HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración, a una temperatura comprendida entre 320 y 420°C, y una relación molar de oxígeno con respecto al 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno, superior a 1 e inferior o igual a 2,5 y una relación molar HF con respecto a la totalidad de los compuestos orgánicos que van a reaccionar comprendida entre 5 y 40.

Se entienden por compuestos orgánicos compuestos que comprenden al menos carbono, cloro, eventualmente al menos uno de los elementos escogidos entre hidrógeno y flúor.

Los compuestos orgánicos incluyen los productos de partida y los intermediarios.

45 Según un modo de realización, el producto de partida se escoge entre el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), el 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233xf) y/o el 1,1,2,3-tetracloropropano (HCO-1230xa).

Según un modo de realización, el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno representa más de 20% en peso de o de los compuestos orgánicos que van a reaccionar con el HF en la etapa (FCO) de la presente invención.

Según un modo de realización preferido de la invención, el HFO-1234yf se obtiene a partir del pentacloropropano, ventajosamente el 1,1,1,2,3-pentacloropropano y el procedimiento comprende una etapa de (FCO) en el curso de la cual el pentacloropropano y/o el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno reacciona o reaccionan con el HF en fase gaseosa en presencia de oxígeno y de un catalizador de fluoración.

5 Cualquiera que sea el modo de realización la relación molar de oxígeno con respecto al 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno que va a reaccionar en la etapa (FCO) está preferiblemente comprendida entre 1,25 y 2,5. La relación molar HF con respecto a la totalidad de los compuestos orgánicos que van a reaccionar en la etapa (FCO) está preferiblemente comprendida entre 10 y 40. La temperatura de la reacción de fluoración de la etapa (FCO) está preferiblemente comprendida entre 340 y 400 °C.

10 La etapa (FCO) se utiliza generalmente a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar, preferiblemente entre 1 y 7 bar.

El catalizador utilizado puede ser en masa o soportado. El catalizador puede ser a base de un metal particularmente de un metal de transición o un derivado oxidado, halogenuro u oxihalogenuro de un tal metal. Los catalizadores son por ejemplo FeCl₃, oxifluoruro de cromo, NiCl₂, CrF₃ y sus mezclas.

15 Otros catalizadores posibles son catalizadores soportados sobre carbono o a base de magnesio tales como los derivados de magnesio particularmente halogenuros tales como MgF₂ o halogenuros de magnesio tal como los oxifluoruros o a base de aluminio como alúmina, aluminio activado o los derivados de aluminio particularmente halogenuros, tales como AlF₃ u oxihalogenuros de aluminio tal como oxifluoruro.

20 El catalizador puede además comprender cocatalizadores escogido entre Co, Zn, Mn, Mg, V, Mo, Te, Nb, Sb, Ta, P, Ni, Zr, Ti, Sn, Cu, Pd, Cd, Bi o sus mezclas. Cuando el catalizador es a base de cromo, se escogen ventajosamente como cocatalizadores Ni, Mg y Zn.

La relación atómica cocatalizador/catalizador está preferiblemente comprendida entre 0,01 y 5.

Los catalizadores a base de cromo son particularmente preferidos.

25 Ventajosamente los catalizadores son sometidos a un tratamiento de activación en presencia de una corriente de agente oxidante tal como aire, oxígeno o cloro.

Ventajosamente los catalizadores son igualmente sometidos una etapa de activación como en la ayuda de un flujo que comprende ácido fluorhídrico.

Según un modo de realización, la activación de los catalizadores puede ser utilizada en dos etapas con un tratamiento con el agente oxidante seguido de este con el HF.

30 Según otro modo de realización, la activación de catalizadores puede ser utilizada en dos etapas con un tratamiento con HF seguido de este con el agente oxidante.

En función del catalizador o de la reacción, se puede efectuar varias veces esta alternancia (activación con un tratamiento con aire seguido de HF, de nuevo un tratamiento de aire seguido de HF y así se continua).

35 La temperatura del tratamiento con el agente oxidante puede estar comprendida entre 250 y 500 °C, preferiblemente entre 300 y 400 °C para una duración comprendida entre 10 y 200 horas.

El del tratamiento con HF puede estar comprendido entre 100 y 450 °C, preferiblemente entre 200 y 300 °C para una duración comprendida entre 1 y 50 horas.

40 Según otro modo de realización, la activación de catalizadores puede ser utilizada en al menos una etapa con un tratamiento en mezcla de HF y agente oxidante. El agente oxidante puede representar entre 2 y 98% molar con respecto a la mezcla de HF y agente oxidante y la temperatura de activación puede variar entre 200 y 450°C para una duración comprendida entre 10 y 200 horas.

45 La activación del catalizador puede ser proseguida por una reacción de fluoración en presencia de un agente oxidante, HF y de al menos un compuesto escogido entre un halopropano(s) de fórmulas CX₃CHClCH₂X y CX₃CFXCH₃, y/o al menos un halopropeno(s) de formulas CX₃CCl=CH₂, CClX₂CCl=CH₂ y CX₂=CClCH₂X, con X que representa independientemente un átomo de flúor o de cloro. La relación molar HF/halopropano y/o halopropeno puede estar comprendida entre 2 y 40. La relación molar agente oxidante/halopropano y/o halopropeno puede estar comprendido entre 0,04 y 2,5. La duración de esta etapa de activación por fluoración puede estar comprendida entre

6 y 100 horas y la temperatura comprendida entre 300 y 400 °C.

Al final de esta etapa de activación, el catalizador está preferiblemente sometido a un tratamiento con aire antes de utilizar el procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende una etapa (FCO) según la presente invención.

5 Las etapas de activación pueden ser utilizadas a presión atmosférica o bajo presión hasta 20 bar.

Según un modo de realización preferido de la invención, se utiliza un catalizador mixto que contiene a la vez cromo y al menos un metal escogido entre níquel, zinc y magnesio. La relación atómica (Ni/Zn/Mg)/Cr está generalmente comprendida entre 0,01 y 5.

Ventajosamente, el catalizador es un catalizador mixto de cromo y níquel eventualmente soportado.

10 El metal puede estar presente bajo forma metálica o bajo forma de derivados, particularmente óxido, halogenuro u oxihalogenuro, estos derivados, particularmente halogenuro y oxihalogenuro, siendo obtenidos por activación del metal catalítico. Aunque la activación del metal no sea necesaria, es preferida.

15 El soporte es a base de aluminio. Se pueden citar varios soportes posibles como alúmina, alúmina activada o los derivados de aluminio. Estos derivados de aluminio son particularmente halogenuros u oxihalogenuros de aluminio obtenidos por el procedimiento de activación descrito más adelante.

El catalizador puede comprender cromo y níquel, magnesio y/o zinc bajo una forma no activada o bajo forma activada, en un soporte que ha sufrido así la activación del metal o no.

20 El soporte puede ser preparado a partir de alúmina con porosidad elevada. En una primera etapa la alúmina es transformada en fluoruro de aluminio o en mezcla de fluoruro de aluminio y de alúmina, por fluoración con la ayuda de aire y de ácido fluorhídrico, la tasa de transformación de alúmina en fluoruro de aluminio depende esencialmente de la temperatura a la cual se efectúa la fluoración de la alúmina (en general entre 200°C y 450°C, preferiblemente entre 250°C y 400°C). El soporte es a continuación impregnado con la ayuda de soluciones acuosas de sales de cromo y níquel, magnesio y/o zinc con la ayuda de soluciones acuosas de ácido crómico, sal de níquel, magnesio y/o zinc y metanol (que sirve de reductor al cromo). Como sales de cromo y de níquel, magnesio y/o zinc, se pueden emplear cloruros, u otras sales tales como, por ejemplo, oxalatos, formiatos, acetatos, nitratos y sulfatos o bicromato de níquel, magnesio y/o zinc, por lo tanto que sus sales sean solubles en la cantidad de agua susceptible de ser absorbida por el soporte.

30 El catalizador puede también ser preparado por impregnación directa de la alúmina (que en general es activada) con la ayuda de soluciones de compuestos de cromo y níquel, magnesio y/o zinc, anteriormente mencionados. En este caso, la transformación de al menos una parte (por ejemplo 70% o más) de la alúmina en fluoruro de aluminio u oxifluoruro de aluminio se efectúa durante la etapa de activación del metal del catalizador.

35 Las alúminas activadas susceptibles de ser utilizadas para la preparación del catalizador son productos bien conocidos, disponibles en el comercio. Son generalmente preparados por calcinación de hidratos de alúmina (hidróxidos de aluminio) a una temperatura comprendida entre 300°C y 800°C. Las alúminas (activadas o no) pueden contener proporciones importantes (hasta 1000 ppm) de sodio sin que esto perjudique a los comportamientos catalíticos.

40 Preferiblemente, el catalizador está condicionado o activado, es decir transformado en constituyentes activos y estables (a las condiciones de reacción) por una operación previa llamada de activación. Este tratamiento puede ser realizado ya sea "in situ" (en el reactor de fluoración) o bien en un aparato adecuado concebido para resistir las condiciones de activación.

Después de la activación del soporte, el catalizador es secado a una temperatura comprendida entre 100°C y 350°C, preferiblemente 220°C a 280°C en presencia de aire o nitrógeno.

45 El catalizador secado es a continuación activado en una o dos etapas con un agente oxidante y/o ácido fluorhídrico. Luego, es activado por una reacción de fluoración en presencia de un agente oxidante, de HF o de al menos un compuesto escogido entre un halopropano(s) de fórmulas $CX_3CHClCH_2X$ y CX_3CFXCH_3 y/o al menos un halopropeno(s) de fórmulas $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, con X que represente independientemente un átomo de flúor o de cloro. La relación molar HF/compuestos orgánicos puede estar comprendida entre 2 y 40. La relación molar agente oxidante/compuestos orgánicos puede estar comprendida entre 0,04 y 2,5. La duración de esta etapa de activación por fluoración puede estar comprendida entre 6 y 100 horas y la temperatura comprendida entre 300 y 400°C.

La presente invención suministra igualmente un procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir del 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), el 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233xf) y/o el 1,1,2,3-tetracloropropano (HCO-1230xa) que comprende al menos una etapa (FCO) tal como se describe aquí más adelante.

5 La presente invención suministra además un procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno haciendo reaccionar el 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con el HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador para producir un flujo que comprende el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233xf), de HFO-1234yf y eventualmente el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb); el flujo después de la separación del HFO-1234yf, está sometido a una etapa (FCO).

10 La etapa de fluoración del HCC-240db y el del flujo, después de la separación del HFO-1234yf, pueden ser utilizados sea en un mismo reactor sea en dos reactores separados.

El oxígeno presente en la etapa (FCO) puede provenir del aire o del aire enriquecido en oxígeno.

El procedimiento según la presente invención puede ser utilizado en continuo o discontinuo.

Parte experimental

15 Catalizador

El catalizador utilizado es a base de níquel/cromo con una relación atómica Ni/Cr = 1 soportado sobre fluoruro de aluminio y obtenido por impregnación de las sales de níquel y cromo.

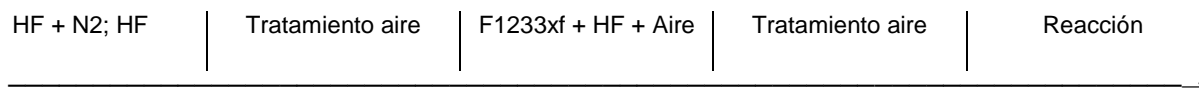
La activación comprende las siguientes etapas:

20 una etapa de secado se efectúa a presión atmosférica bajo corriente de nitrógeno introducido aproximadamente 20 litros/h y a una temperatura de aproximadamente 220°C durante 24 horas;

una primera etapa de activación se efectúa a una temperatura de aproximadamente 350°C bajo una mezcla nitrógeno y ácido fluorhídrico reduciendo progresivamente el nitrógeno, hasta observar un reposo bajo HF puro durante 3 horas, luego bajo corriente de aire sola y este durante 64 horas;

25 una segunda etapa de activación con aire, ácido fluorhídrico y el HCFO-1233xf: relación molar HF/HCFO-1233xf = 20; relación molar oxígeno/HCFO-1233xf = 0,08 y tiempos de contacto de 25s durante 30 horas a 350°C; luego un tratamiento bajo corriente de aire introducida a 1,5 litros/h durante 64 horas antes de realizar diversas reacciones de fluoración.

Esquema cronológico de la activación:



30 Reacción

La reacción de fluoración se efectúa en las siguientes condiciones:

relación molar HF/ HCFO-1233xf = 24

relación molar oxígeno/ HCFO-1233xf = 1,8 o 0,6

tiempos de contacto = 22 s

35 presión atmosférica

temperatura 350°C

Después de 60 horas en estas condiciones, la conversión del HCFO-1233xf es de 50 % y la selectividad en HFO-1234yf y HFC-245cb de 86 %.

ES 2 561 095 T3

Al cabo de 1690 horas, la conversión es de 44% y la selectividad en HFO -1234yf y HFC-245cb de 86%

Se opera como se describe anteriormente con la excepción de que la reacción de fluoración se utiliza con una relación HF/ HCFO-1233xf = 0,6.

Después de 60 horas en estas condiciones, la conversión es del, HCFO-1233xf es aproximadamente 32%.

- 5 Al cabo de 250 horas de reacción, la conversión es de 28 % y una selectividad en HFO-1234yf y HFC-245cb de 88%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de halopropanos de fórmulas $CX_3CHClCH_2X$ y CX_3CFXCH_3 , halopropanos de fórmulas $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, con X que representa independientemente un átomo de flúor o cloro, caracterizado porque comprende al menos una etapa (aquí más adelante denominada "etapa FCO") en el curso de la cual el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno eventualmente en mezcla con un halopropano(s) de fórmula $CX_3CHClCH_2X$ y CX_3CFXCH_3 , y/o al menos un halopropeno(s) de fórmulas, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, con X que representa independientemente un átomo de flúor o cloro, reacciona o reaccionan con el HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración a una temperatura comprendida entre 320 y 420°C, en presencia de una relación molar de oxígeno con respecto al 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno superior a 1 e inferior o igual a 2,5 y una relación molar HF con respecto a la totalidad de los compuestos que van a reaccionar comprendido entre 5 y 40.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de oxígeno con respecto al 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno comprendido entre 1,25 y 2,5.
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque la relación molar de HF con respecto a los compuestos orgánicos que van a reaccionar está comprendida entre 10 y 40.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la temperatura de fluoración de la etapa FCO está comprendida entre 340 y 400°C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la etapa FCO es utilizada a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar, preferiblemente entre 1 y 7 bar.
- 20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno representa al menos 20% en peso de o de los compuestos orgánicos presentes en la etapa FCO.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque el catalizador está en masa o soportado.
- 25 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque el catalizador es a base de cromo.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque el catalizador comprende un cocatalizador.
10. Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado porque el cocatalizador se escoge entre níquel, magnesio y zinc.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el catalizador es sometido a al menos una etapa de activación con la ayuda de un flujo que comprende oxígeno y/o HF.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 caracterizado porque la activación es proseguida por una reacción de fluoración en presencia de un agente de oxidación, HF y de al menos un compuesto escogido entre los halopropanos de fórmulas $CX_3CHClCH_2X$ y CX_3CFXCH_3 , halopropenos de fórmulas $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, con X que representa independientemente un átomo de flúor o de cloro.
- 35 13. Procedimiento según la reivindicación 12 caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 300 y 400°C y la duración entre 6 y 100 horas.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los halopropanos o halopropenos se escogen entre el 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano, el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno y/o el 1,1,2,3-tetracloropropano.
- 40 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque comprende al menos una etapa de reacción en el curso de la cual el 1,1,1,2,3-pentacloropropano reacciona con el HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador para producir un flujo que comprende el 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno, del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y eventualmente el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano; al menos una etapa para separar del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno del flujo seguido de una etapa FCO del flujo.
- 45