

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 228**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 17/04 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 21/073 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2009** **E 09167519 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2154122**

54 Título: **Método para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

15.08.2008 US 192519

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

16.12.2016

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

MA, JING JI y
VAN DER PUY, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 594 228 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 producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

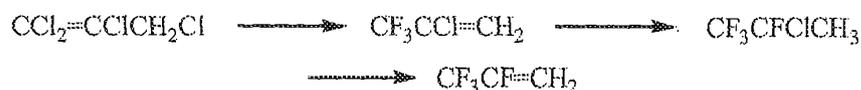
(1) Campo de la invención:

- 5 Esta invención se refiere a nuevos métodos para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

(2) Descripción de la técnica relacionada:

10 Los hidrofluorocarbonos (HFCs), incluyendo hidrofluoroalquenos particulares tales como tetrafluoropropenos (p. ej., 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) son refrigerantes eficaces, extintores del fuego, medios de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, soportes esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de separación en partículas, fluidos de soporte, agentes abrasivos tamponadores, agentes de secado de desplazamiento y fluidos de trabajo un ciclo de potencia. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), ambos de los cuales dañan en potencia la capa de ozono de la Tierra, HFO-1234yf no contiene cloro y, por lo tanto, no representa una amenaza para la capa de ozono. Además, el HFO-1234yf posee un Potencial de Calentamiento Global (GWP) relativamente bajo en comparación con la mayoría de los CFCs y los HCFCs.

15 Se conocen métodos de síntesis de ciertos HFOs. Por ejemplo, se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre. Véase Banks, et al., *Journal of Fluorine Chemistry*. Vol. 82, Número 2, págs. 171-174 (1997). También, la patente de EE.UU. N° 5.162.594 (Krespan) describe un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoro-olefina. Estos materiales de partida pueden ser costosos, difíciles de manejar y/o resultan en bajos rendimientos. Sin embargo, $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ se puede utilizar como un material de partida barato y fácilmente disponible para la preparación de $\text{CH}_2=\text{CF}_2\text{CF}_3$ utilizando el siguiente proceso de tres etapas:



25 Sin embargo, tales procedimientos multi-etapa son generalmente más complicados y menos económicos en comparación con las rutas de síntesis más cortas. En consecuencia, sigue habiendo una necesidad de una ruta directa para convertir materiales de partida fácilmente disponibles y económicos. Tales materiales de partida para la síntesis de HFO-1234yf han sido desconocidos hasta ahora.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 La solicitante ha descubierto un nuevo método para la síntesis de HFO-1234yf, que implica fluorar $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$. En esta invención, el átomo de flúor en el carbono central de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ se introduce en la preparación de la $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ (por ejemplo, mediante la adición de HF a $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ o a $\text{CHCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ o mediante la clorofluoración de $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$). Esto hace que el procedimiento total sea más corto que el procedimiento de la técnica anterior. Aunque $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ es un compuesto conocido, su uso ventajoso como un reaccionante en la síntesis de HFO-1234yf era desconocido, a pesar de la conveniencia de tal reaccionante.

35 Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende poner en contacto un reaccionante que comprende $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ con fluoruro de hidrógeno (HF) en la fase gaseosa, en presencia de un catalizador a base de cromo, para producir un producto de reacción que comprende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

40 De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, se proporciona un método para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: proporcionar una composición de precursor que comprende al menos un tetraclorofluoropropano; deshidroclorar al menos un tetraclorofluoropropano para producir una primera cantidad de al

- 5 menos un triclorofluoropropeno seleccionado del grupo que consiste en $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$; poner en contacto dicho $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$, si está presente, con un catalizador de isomerización para producir una segunda cantidad de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$; y poner en contacto un reaccionante que comprende dicha primera cantidad, de dicho triclorofluoropropeno y, opcionalmente, dicha segunda cantidad de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ con un HF en la fase gaseosa y en presencia de un catalizador a base de cromo para producir un producto de reacción que comprende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

La fluoración catalítica de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ con HF para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en la fase gaseosa, y se contempla que la reacción puede llevarse a cabo por tandas, de forma continua, o una combinación de éstos.

- 10 Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "conversión directa" significa convertir en una sola reacción o bajo esencialmente un conjunto de condiciones de reacción.

- 15 Preferiblemente, la reacción es al menos parcialmente catalizada, y se lleva a cabo preferiblemente de manera continua mediante la introducción del reaccionante y HF como una o más corrientes en uno o más recipientes de reacción. En determinadas realizaciones, la reacción en fase gaseosa se lleva a cabo de una manera continua mediante la introducción de una corriente de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ (preferiblemente precalentada a una temperatura de aproximadamente 150°C), en un recipiente de reacción en donde se pone en contacto con el catalizador y HF a una temperatura de aproximadamente $200\text{-}500^\circ\text{C}$ (preferiblemente alrededor de $250\text{-}450^\circ\text{C}$, y más preferiblemente de aproximadamente $300\text{-}400^\circ\text{C}$). La relación molar de HF a $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ puede variar de aproximadamente 3 a 1 (cantidad estequiométrica) a aproximadamente 20 a 1. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de cromo (tal como Cr_2O_3 incluyendo óxido de cromo fluorado).
- 20

- 25 Tiempos de contacto preferidos son los que logran una buena conversión y variará dependiendo de la actividad del catalizador. En ciertas realizaciones, los tiempos de contacto se seleccionan para una buena productividad y, en general, variarán de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 segundos, más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 segundos, y aún más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 segundos.

Los recipientes de reacción están compuestos de materiales que son resistentes a la corrosión por HF y HCl tal como Hastelloy, Inconel y Monel.

La presión de la reacción puede variar a lo largo de un intervalo considerable con el fin de ajustar los tiempos de contacto con el fin de lograr los niveles deseados de conversión y rendimiento.

- 30 La presente invención se lleva a cabo preferiblemente en condiciones, incluyendo el uso de una o más reacciones, eficaces para producir un producto de reacción que tiene un rendimiento de HFO-1234yf de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75%, y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. En determinadas realizaciones preferidas, la conversión es al menos aproximadamente 95%, y más preferiblemente al menos aproximadamente 97%.

- 35 El compuesto $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ se puede convertir en $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$ a través de deshidrocloración y posteriormente se puede isomerizar en el deseado $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$. La deshidrocloración de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ puede ser una reacción catalítica en fase líquida o de vapor. Dependiendo de las condiciones de deshidrocloración, dos productos isómeros, $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$ y $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$, se pueden formar a partir de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$. La deshidrocloración de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ con NaOH a temperaturas más bajas conduce a $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$, pero a partir de reacciones catalíticas en fase líquida y de vapor (utilizando catalizadores de carbono activado o FeCl_3 , por ejemplo), el producto es $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$. Por lo tanto, bajo ciertas condiciones, la deshidrocloración y la isomerización pueden tener lugar en una etapa de reacción.
- 40

Alternativamente, $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ se puede preparar mediante la deshidrocloración de $\text{CHCl}_2\text{CFCICH}_2\text{Cl}$, que a su vez puede hacerse mediante la cloración de $\text{CH}_2\text{CICFCICH}_2\text{Cl}$ (véase, por ejemplo, Zhurnal Organicheskoi Khimii (1971), 7(9), 1181).

- 45 EJEMPLOS

Ejemplo 1. $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ por fluoración en fase de vapor de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$

Diez centímetros cúbicos de catalizador Cr_2O_3 pre-secado, fluorado se colocan en un tubo de Monel de 50 cm de largo y 10 mm de diámetro, que se calienta en horno de tubo. El lado de entrada del tubo está conectado a un cilindro de HF y una bomba de jeringa con $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$. El lado de salida del tubo está conectado a una trampa enfriada en acetona-hielo seco seguido de un depurador de ácido. Durante la reacción, la temperatura se controla a 350°C, mientras que la adición de HF se controla a 5 g (0,25 moles) por hora y la tasa de adición de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ es de 10 g (0,06 moles) por hora para un tiempo de contacto de 2,3 segundos. Después de la reacción, el producto bruto en la trampa fría se calienta lentamente, y el producto, junto con HF se burbujea en agua y después en otra trampa fría para condensar el producto, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.

10 Ejemplo 2. Isomerización de $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$ en $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$.

Cincuenta gramos de $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$ y 5 g de catalizador de FeCl_3 al 4,6%/C se agita en un matraz a 100°C. Después de haberse completado la reacción, según se determina por análisis de GC, se filtra el catalizador y el $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ se utiliza directamente para la fluoración.

Ejemplo 3. Deshidrocloración de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ con NaOH para dar $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$

15 Un matraz de tres bocas de 250 ml es equipado con una varilla de agitación, embudo de adición macizo, cabeza de destilación, condensador y receptor. $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ (72 g, 0,36 moles) se coloca en el matraz y NaOH sólido machacado (15 g, 0,36 moles) se coloca en el embudo. El $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ se calienta a aproximadamente 150-175°C con un baño de aceite. NaOH sólido se añade a continuación durante aproximadamente una hora con agitación. Durante la reacción, $\text{CCl}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ se separa por destilación a medida que se forma.

20 Ejemplo 4. Deshidrocloración catalítica en fase líquida de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ para dar $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ -

Cinco gramos de FeCl_3 anhidro y 100 g de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ se cargan en un matraz de 250 mL, equipado con un condensador de reflujo y una varilla de agitación. La parte superior del reflujo está conectada a un agente depurador de ácidos. El matraz se calienta en baño de aceite, con agitación, hasta que se funde $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ y después la mezcla se mantiene a esta temperatura (130-140°C) durante 10 h. El producto se destila para recoger $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$, p.e. 129°C.

Ejemplo 5. Deshidrocloración catalítica en fase de vapor de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ para dar $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$.

Diez gramos de de catalizador de FeCl_3 al 4,6%/C se colocan en un tubo de Monel de 10 mm de diámetro, que se calienta en un horno de tubo. El lado de entrada del tubo está conectado a un caudalímetro y fuente de N_2 , y a una fuente de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$. El lado de salida del tubo está conectado a un receptor de producto, que se enfría en hielo seco y se conecta a un lavador de HCl. Durante la reacción, el tubo se calienta a 200°C. El caudal de nitrógeno se mantiene en 10 $\text{cm}^3/\text{minuto}$, mientras que la tasa de adición de $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ es 0,2 g/min. El producto de deshidrocloración bruto en la trampa fría se destila para dar $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ puro.

Ejemplo 6. Deshidrocloración de $\text{CHCl}_2\text{CFCICH}_2\text{Cl}$ para dar $\text{CHCl}=\text{CCICH}_2\text{Cl}$

Se utiliza el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5.

35 Ejemplo 7. Cloración de $\text{CH}_2\text{CICFCICH}_2\text{Cl}$ para dar $\text{CHCl}_2\text{CFCICH}_2\text{Cl}$

Un matraz de tres bocas de 250 mL se equipa con una varilla de agitación, un termómetro y un condensador de reflujo mantenido a -5°C. Se hace una provisión para introducir cloro en el matraz de un cilindro de cloro, controlándose el flujo de Cl_2 con el caudalímetro. La parte superior del condensador se conecta a agentes depuradores de HCl y Cl_2 . $\text{CH}_2\text{CICFCICH}_2\text{Cl}$ (126 g, 0,76 moles) se coloca en el matraz que luego se calienta en un baño de aceite a 140-150°C. Cl_2 se burbujea en la sub-superficie en el $\text{CH}_2\text{CICFCICH}_2\text{Cl}$ a razón de 10 g por hora. Después de añadir 54 g (0,76 moles) de Cl_2 la mezcla de reacción se fracciona para separar $\text{CHCl}_2\text{CFCICH}_2\text{Cl}$.

Ejemplo 8. Adición de HF en fase líquida a $\text{CHCl}=\text{CCICH}_2\text{Cl}$ para dar $\text{CHCl}_2\text{CFCICH}_2\text{Cl}$

ES 2 594 228 T3

Dos moles (270 g) de $\text{CHCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ y 2,2 g (0,008 moles) de TaF_5 se cargan en un autoclave de 500 mL. El reactor se cierra y se hace el vacío en acetona-hielo seco. Se añaden 40g (2 moles) de HF anhidro. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla de producto bruto se vierte cuidadosamente sobre hielo machacado y la capa orgánica se separa, se lava con agua y se seca.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende poner en contacto un reaccionante que comprende $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ con HF en la fase gaseosa y en presencia de un catalizador a base de cromo, para producir un producto de reacción que comprende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.
- 5 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho catalizador a base de cromo se selecciona del grupo que consiste en óxido de cromo(III) y óxido de cromo fluorado.
3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho HF y dicho $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ están presentes en una relación molar de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 20:1 durante al menos una parte de dicha reacción en fase gaseosa.
- 10 4. El método de la reivindicación 1, que comprende, además:
proporcionar una composición de precursor que comprende $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$; y
poner en contacto dicha composición de precursor con un catalizador de isomerización para producir dicho $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$.
5. El método de la reivindicación 4, en el que dicho catalizador de isomerización comprende un catalizador de cloruro de hierro(III)/carbono.
- 15 6. El método de la reivindicación 1, que comprende:
proporcionar una composición de precursor que comprende al menos un tetraclorofluoropropano;
deshidroclorar al menos un tetraclorofluoropropano para producir una primera cantidad de al menos un triclorofluoropropeno seleccionado del grupo que consiste en $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ y $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$;
poner en contacto dicho $\text{CH}_2=\text{CFCCl}_3$, si está presente, con un catalizador de isomerización para producir una
20 segunda cantidad de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$; y
poner en contacto un reaccionante que comprende dicha primera cantidad, de dicho triclorofluoropropeno y, opcionalmente, dicha segunda cantidad de $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{Cl}$ con un HF en la fase gaseosa y en presencia de un catalizador a base de cromo para producir un producto de reacción que comprende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.
- 25 7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho tetraclorofluoropropano se selecciona del grupo que consiste en $\text{CH}_3\text{CFCICCl}_3$ y $\text{CHCl}_2\text{CFCICH}_2\text{Cl}$ o una combinación de estos.
8. El método de la reivindicación 7, en el que dicho catalizador de isomerización comprende un catalizador de cloruro de hierro(III)/carbono.
9. El método de la reivindicación 7, en el que dicha deshidrocloración implica poner en contacto dicho tetraclorofluoropropano con NaOH.
- 30 10. El método de la reivindicación 7, en el que dicha deshidrocloración implica una reacción catalítica en fase líquida.
11. El método de la reivindicación 7, en el que dicha deshidrocloración implica una reacción catalítica en fase de vapor.