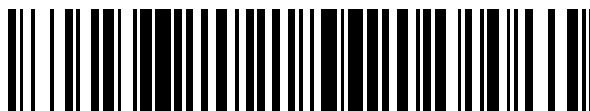


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 822**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/00** (2006.01)

**C07C 17/20** (2006.01)

**C07C 21/20** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2012 PCT/US2012/063649**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13074324**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2012 E 12849985 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2780307**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas**

30 Prioridad:

**16.11.2011 US 201113297557**

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

**22.02.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA, INC. (100.0%)  
900 First Avenue  
King of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**ELSHEIKH, MAHER Y.;  
BONNET, PHILIPPE y  
CHEN, BENJAMIN BIN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 602 822 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 para la fabricación de hidrofluoroolefinas

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidrofluoropropenos. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa), y / o su isómero 1,1,1,2 - tetracloropropeno (HCC-1230xf). Los materiales de partida para el procedimiento pueden ser el/los propio /s tetracloropropeno/s o sus materiales precursores tales como 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC - 240aa) y / o 1,1,1,2,2-pentacloropropano (HCC - 240ab). El procedimiento comprende dos etapas, siendo la primera 10 etapa una fluoración en fase líquida o en fase gaseosa en presencia o ausencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo para formar el producto intermedio, el hidroclorofluoropropeno 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno (HCFO-1233xf), seguido por una segunda etapa que comprende una fluoración en fase gaseosa catalizada del 1,1,1-trifluoro-2-cloropropeno (HCFO-1233xf) para formar el producto deseado 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) y co-productos, principalmente 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb). Los co-productos se pueden volver a 15 reciclar a la segunda reacción en fase gaseosa. El catalizador de la segunda etapa es preferiblemente un catalizador a base de cromo, tal como  $\text{CrO}_m\text{F}_n$  con  $1,5 < m < 3$  y  $0 < n < 3$ , soportado o no soportado.

**Antecedentes de la invención**

20 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono, firmado en octubre de 1987, ordena la eliminación del uso de clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más "amigables" con la capa de ozono, tal como hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo, HFC-134a reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, causando el calentamiento global y fueron regulados por el Protocolo de Kyoto sobre Cambio Climático. Se demostró que los materiales de reemplazo emergentes, los hidrofluoropropenos, son ambientalmente aceptables, es decir, tienen un potencial de agotamiento del ozono cero (ODP) y un GWP bajo y aceptable. La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de 25 hidrofluoroolefinas tales como hidrofluoropropenos y / o hidroclorofluoroolefinas. El procedimiento de la presente invención se basa en un proceso de reacción de dos etapas que incluye una fluoración en fase gaseosa o líquida seguida por una fluoración en fase gaseosa catalítica para producir las fluorolefinas deseables.

30 Se conocen métodos de preparación de hidrofluoroalquenos. Por ejemplo, el documento WO2007/079431 describe procedimientos para la producción de olefinas fluoradas, incluyendo hidrofluoropropenos. Los procesos que se describen ampliamente como una sola reacción o dos o más reacciones implican la fluoración de compuestos de fórmula  $\text{C}(\text{X})_m\text{CCl}(\text{Y})_n\text{C}(\text{X})_m$ , generando al menos un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHZ}$ , en donde cada X, Y y Z es independientemente H, F, Cl, I o Br y cada m es independientemente 1, 2 ó 3 y n es 0 ó 1. Los ejemplos y realizaciones preferidas describen procesos de múltiples etapas tales como una secuencia de reacción en la que una materia prima de 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa) se fluorina en una reacción en fase gaseosa catalizada 35 para formar un compuesto tal como 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). El 2-cloro-3,3,3 - trifluoropropeno se convierte a continuación en 2-cloro-2,3,3,3 - tetrafluoropropano (HCFC - 244bb) a través de una reacción catalizada en fase líquida. Seguido por la deshidrocloración del 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) para generar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a través de una reacción en fase gaseosa catalizada.

40 El documento US2011/0155942 describe un proceso similar que utiliza un catalizador de cromo en la segunda etapa. Sin embargo, la primera etapa tiene lugar en fase gaseosa con un catalizador.

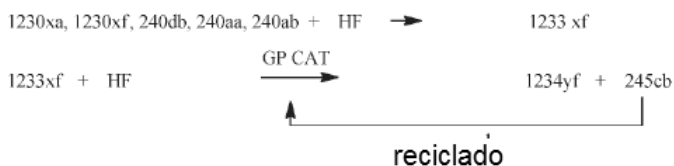
**Compendio de la invención**

45 La presente invención proporciona un procedimiento para producir el hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) a partir de la "materia prima" tal como tetracloropropenos, 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) y / o 1,1,1,2-tetracloropropeno (HCO-1230xf) o pentacloropropanos, HCC-240db, HCC-240aa y / o HCC-240ab que son precursores de los tetracloropropenos. El proceso de la presente invención comprende las etapas de:

a) fluoración en fase líquida de tetracloropropeno (que puede formarse mediante fluoración en fase gaseosa de pentacloropropano), en ausencia de cualquier para formar el producto intermedio HCFO-1233xf y posteriormente

50 b) fluoración catalítica en fase gaseosa, del producto intermedio HCFO-1233xf para formar el producto de hidrofluoropropeno 1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). La secuencia de reacción se puede resumir como:

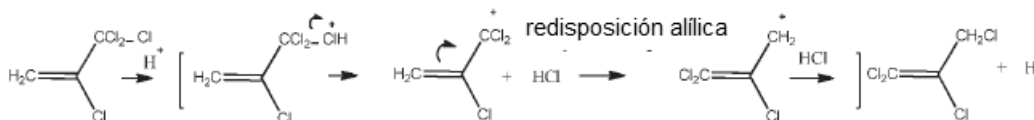
Fluoración en fase gaseosa o líquida



Descripción detallada de la invención

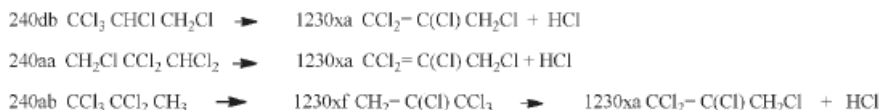
5 La primera etapa de la presente invención se refiere a la fluoración en fase líquida de un hidrocloropropeno tal como HCO-1230xa o HCO-1230xf, en ausencia de un catalizador para formar el hidroclofluoropropeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). El hidrocloropropeno puede formarse mediante la fluoración en fase gaseosa de un hidrocloropropano tal como HCC-240db, HCC-240aa o HCC-240ab. La fluoración del hidrocloropropano puede ser una etapa separada o puede ocurrir in situ con la fluoración en fase gaseosa del hidrocloropropeno.

10 HCO-1230xf, se puede isomerizar en presencia de un catalizador ácido para producir HCO-1230xa, como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1. Isomerización de 1230xf para generar 1230xa

15 HCO-1230xa, o su isómero HCO-1230xf, se pueden obtener por deshidrocloración térmica de hidroclocarbonos tales como HCC-240db, HCC-240aa y / o HCC-240ab, como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Deshidrocloración de HCC-240db, HCC-240aa y / o HCC-240ab para generar HCO-1230xa.

20 La primera etapa del procedimiento de la presente invención comprende la fluoración en fase líquida de tetracloropropeno con HF, preferiblemente sin catalizador. La relación molar de HF y tetracloropropeno es preferiblemente de aproximadamente 3 a 1 a aproximadamente 500 a 1, más preferiblemente de aproximadamente 10 a 1 a aproximadamente 200 a 1. Las temperaturas de reacción pueden variar de aproximadamente 20°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 350°C. Las presiones operativas pueden variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 900 psia, preferiblemente de aproximadamente presión atmosférica a aproximadamente 700 psia. El tiempo de residencia es normalmente de aproximadamente ¼ a 24 horas, preferiblemente de aproximadamente ½ hora a aproximadamente 2 horas. Cualquier materia prima sin reaccionar se puede separar fácilmente del producto deseado debido a la gran diferencia en sus puntos de ebullición. El recipiente de reacción se construye preferiblemente de material resistente a HF, tal como acero inoxidable 316L, INCONEL® o HASTELLOY®. La reacción puede llevarse a cabo mediante un proceso continuo o por lotes. El subproducto principal de esta reacción es cloruro de hidrógeno (HCl), que puede eliminarse por medios convencionales conocidos en la técnica, tales como absorción o destilación. Después de la eliminación de HCl, la corriente de producto contiene el producto de hidroclofluoropropeno deseado, HCFC-1233xf, y puede incluir co-productos y materiales de partida sin reaccionar que incluyen pero no se limitan a: HF, pentafluoropropanos tales como 245cb y clorotetrafluoropropanos tales como 244bb. Esta corriente con o sin separación de los coproductos proporciona la corriente de alimentación para la segunda etapa de reacción.

35 El material de partida de tetracloropropeno de la presente invención, HCO-1230xa o HCO-1230xf, puede prepararse mediante la deshidrocloración en fase gaseosa de pentacloropropanos tales como HCC-240db, HCC-240aa y / o HCC-240ab en fase gaseosa en presencia de un catalizador. El catalizador es preferiblemente un catalizador a base de Cr<sup>3</sup>, soportado o no soportado. El catalizador se activa preferiblemente como se ha descrito anteriormente. Se puede usar un co-catalizador seleccionado del grupo níquel, cinc y magnesio. La temperatura de operación se puede variar entre 200 y 500°C y preferiblemente entre 200 y 400°C. La presión de operación se puede variar en el intervalo de 100 a 1000 psi y está preferiblemente entre 200 y 400 psi. La relación molar de HF y la alimentación orgánica está preferiblemente entre 5/1 a 40/1, y el tiempo de contacto está entre 10 - 100 segundos. Para hacer

funcionar el procedimiento durante un periodo prolongado de tiempo sin desactivación del catalizador, es ventajoso utilizar una relación molar de oxígeno y la alimentación orgánica entre 1-10% en volumen. El oxígeno puede ser alimentado como oxígeno puro o gas que contiene oxígeno tal como aire o una mezcla de oxígeno y nitrógeno.

- 5 La segunda etapa de reacción de la presente invención se refiere a una fluoración catalítica en fase gaseosa, del hidroc fluoropropeno HCFO-1233xf de la primera etapa de reacción, para formar el hidrof fluoropropeno 1,1,1,2-tetra fluoropropeno (HFO-1234yf) y coproductos, principalmente HCC-245cb. La secuencia de reacción de la segunda etapa puede resumirse como:



- 10 La segunda etapa implica poner en contacto el hidroc fluoropropeno HFO-1233xf con HF en condiciones suficientes para producir la hidrof fluoroolefina 1,1,1,2-tetra fluoropropeno (HFO-1234yf). La relación molar de HF: hidroc fluoropropeno es típicamente de aproximadamente 0,5: 1 a 40: 1, y es preferiblemente al menos aproximadamente 1: 1 para aumentar la conversión y preferiblemente no más de aproximadamente 10: 1 con el fin de producir niveles más bajos de exceso de HF, que se recuperan aguas abajo. Se utilizan típicamente temperaturas de aproximadamente 250°C a aproximadamente 600°C, preferiblemente de aproximadamente 300°C a
- 15 aproximadamente 500°C. Las presiones son típicamente de aproximadamente la atmosférica hasta aproximadamente 400 psi, preferiblemente de aproximadamente 50 a 200 psi. El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en un tiempo de contacto entre 1 - 100 segundos en presencia de oxígeno o gas que contiene oxígeno tal como aire, usando un 1- 200% en volumen de oxígeno basado en la alimentación de 1233xf. Los co-
- 20 productos formados tal como 245cb y / o 244bb pueden ser reciclados

Puede utilizarse una diversidad de catalizadores de fluoración, tal como catalizador a base de cromo, cuyo catalizador a base de cromo está no soportado o soportado. Cuando está soportado, el soporte se selecciona de

25 alúmina fluorada, carbón activado y similares. El catalizador de cromo se usa solo o en presencia de un co-catalizador tal como zinc, magnesio, cobalto o níquel. Tres catalizadores de cromo preferidos son óxido de cromo puro, cromo / zinc con zinc como co-catalizador, cromo / níquel con co-catalizador de níquel y cromo / níquel soportado sobre alúmina fluorada. La preparación de este último catalizador se describe, por ejemplo, en la Patente Estadounidense Número 5.731.481. Los catalizadores a base de cromo se activan preferiblemente antes del uso, en un procedimiento en dos etapas como se ha descrito anteriormente.

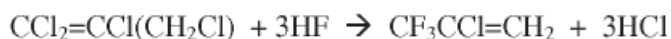
30 El producto de reacción de la segunda etapa de fluoración incluirá, además del hidrof fluoropropeno deseado, algo de hidroc fluoropropeno sin reaccionar (HCFC-1233xf), penta fluoropropano (HFC-245cb) y monoclorotetra fluoropropano (HCFC-244bb). Estos subproductos se pueden separar del hidrof fluoropropeno deseado en una serie de dos o más columnas de separación con el HFC-245cb principal por producto que se recicla a la segunda reacción de fluoración en fase gaseosa o que se deshidrofluora catalíticamente generando 1234yf en un reactor de fase gaseosa separada, usando la misma formulación de catalizador utilizada en la segunda etapa.

35 El material de alimentación de tetracloropropeno de la presente invención puede formarse a través de una variedad de formas tal como sería conocido por un experto en la técnica.

### Ejemplos

#### Ejemplos 1

40 Fluoración en fase líquida no catalizada de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) para generar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) .



Se pueden cargar 0,28 moles de HCO-1230xa en un autoclave Hastelloy C de 300 ml equipado con válvula de entrada de gas, agitador mecánico y una torre de enfriamiento de salida. Se pueden condensar 3,5 moles de gas HF en el autoclave. La mezcla de reacción se calentaría gradualmente hasta 120°C, con agitación continua durante

45 aproximadamente ½ hora. La presión de gas excesiva resultante de la formación de HCl puede ser ventilada a través de una válvula de alivio de presión de 400 psi en la torre de enfriamiento. El material de alto punto de ebullición quedaría atrapado a temperatura ambiente. Los productos orgánicos volátiles pueden secarse sobre sulfato cálcico anhidro y recolectarse en una trampa fría. Se encontrarían casi 0,28 moles del producto 2-cloro-3,3,3-

trifluoropropeno en la trampa de frío. Los Ejemplos 1, 2 y 3, resumidos en la Tabla 1, se calcularon basándose en reacciones comparables con materiales estrechamente relacionados.

Tabla 1. Resumen de los resultados, fluoración en fase líquida sin catalizar de 1230xa a 1233xf.

Ejemplo	1
Temperatura °C	100
Presión psia	300
Relación en moles HF/1230za	166
Tiempo de residencia, horas	5
% de conversión 1230xa	100
% de 1234yf	0,25
% de 245cb	0,16
% de 1233xf	97,2
Otro	2,39

5 1234yf es  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

245cb es  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$

1233xf es  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$

244bb es  $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$

#### Ejemplos 2-4

10 Fluoración en fase gaseosa de HCO-1233xf a alta temperatura.

Un catalizador activado, 15cc, podría cargarse en un reactor de lecho fijo vertical (20 pulgadas por 1 pulgada Hastelloy C). HF se puede alimentar como un líquido, y se convierte en un gas con vaporizador. HCO-1233xf se puede alimentar al reactor de lecho fijo usando una bomba de jeringa y se puede calentar hasta 365°C. La reacción se realizaría a una presión entre 42 y 162 psi. La Tabla 2 resume los cálculos de los resultados esperados usando una variedad de relación molar de HCO-1233xf/HF y tiempos de contacto en base a reacciones comparables con materiales estrechamente relacionados

15 una variedad de relación molar de HCO-1233xf/HF y tiempos de contacto en base a reacciones comparables con materiales estrechamente relacionados

Tabla 2. Resumen de la fluoración de 1233xf para generar 1234yf. Usando catalizador de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no soportado.

Ejemplo	2	3	4
Temperatura °C	365	365	365
Presión psia	48,5	48,5	169
Relación en moles $\text{O}_2/1233\text{xf}$	0,5	0,5	0,5
Relación en moles HF/1233xa	10,6	21,1	21,1
Tiempo de contacto, segundos	3,9	4	14
% de conversión	54,8	64,1	73,6
% de 1234yf	58,3	56,4	40,6
% de 245cb	36,6	36,5	59,4

ES 2 602 822 T3

<b>Ejemplo</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
% de 1244bb	5,1	7,1	0

1234yf es  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

245cb es  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$

244bb es  $\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir 1,1,1,2-tetrafluoropropeno, que comprende las etapas de:
  - a) fluorar tetracloropropeno, en fase líquida, sin catalizador, para formar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y HCl y los primeros co-productos y posteriormente
  - 5        b) fluorar dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, en fase gaseosa, en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizador de cromo soportado, catalizador de cromo no soportado y mezclas de los mismos, dicho catalizador de cromo comprende opcionalmente además un co-catalizador seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobalto y magnesio, para formar 1,1,1,2-tetrafluoropropeno y los segundos co-productos.
- 10    2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de separar HCl de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y HCl y primeros co-productos antes de fluorar el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
3. El proceso según la reivindicación 1, en el que dichos primeros co-productos comprenden pentafluoropropano y clorotetrafluoropropano.
- 15    4. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además la etapa de separar dichos segundos co-productos de dicho 1,1,1,2-tetrafluoropropeno.
5. El proceso de la reivindicación 4 que comprende además la etapa de reciclar dichos segundos co-productos separados a la etapa b.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que dichos segundos co-productos comprenden pentafluoropropano, preferiblemente 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y clorotrifluoropropano, preferiblemente 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.
- 20    7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación de tetracloropropeno y fluoruro de hidrógeno varía de 1 a 3 a 1 a 500, preferiblemente de 1 a 10 a 1 a 200.
8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de fluoración del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en una fase gaseosa, en presencia de un catalizador, comprende poner en contacto dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno.
- 25    9. El proceso según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador se activa antes de su uso.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que dicho catalizador se activa a una temperatura entre 200° y 400°C en un proceso de dos etapas que comprende primero el contacto con HF seguido por el contacto con aire para producir catalizador de la fórmula tal como  $CrO_mF_n$  con  $1,5 < m < 3$  y  $0 < n < 3$ .
- 30    11. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de isomerización de 1,1,1,2-tetracloropropeno, en presencia de un catalizador ácido, para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno.
12. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho tetracloropropeno se prepara mediante fluoración en fase gaseosa de uno o más pentacloropropanos.