

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 748**

51 Int. Cl.:

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 17/158 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2012 PCT/FR2012/052752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2012 E 12806596 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2794527**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos olefínicos fluorados**

30 Prioridad:

22.12.2011 FR 1162314

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

07.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DUBOIS, JEAN-LUC

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 645 748 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de compuestos olefinicos fluorados

Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos olefinicos fluorados, especialmente (cloro)fluoropropenos y (cloro)fluorobutenos y, más en particular, el compuesto fluorado 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf).

Técnica anterior

10 Los hidrofluorocarbonos (HFC) y en particular las hidrofluoroolefinas, tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades refrigerantes y fluidos térmicos, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, gases dieléctricos, medio de polimerización o de monómero, fluidos soporte, agentes abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y los HCFC que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFO no contienen cloro y por tanto no plantean un problema para la capa de ozono.

Se conocen varios procedimientos de fabricación de HFO-1234yf.

15 La patente internacional WO 2011/130108 A1 divulga un procedimiento de fabricación de HFO-1234yf que comprende una etapa para preparar el 261bb a partir de 1250xf con HF, una etapa de cloración de 261bb para proporcionar 241bb y una etapa de reacción de 241bb con HF en presencia de dióxígeno para proporcionar 1234yf.

20 La patente internacional WO 2009/084703 describe un procedimiento de fabricación del HFO-1234yf a partir de hexafluoropropeno pasando por el compuesto intermedio hexafluoropropano, pentafluoropropeno y pentafluoropropano.

La patente internacional WO 2007/079431 describe la preparación de HFO-1234yf por un procedimiento que comprende las etapas de fluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233xf) en 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano (HFC-244bb), seguido por una etapa de deshidrocloración. El producto HCFO-1233xf se prepara por fluoración del correspondiente precursor clorado ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$).

25 La patente internacional WO 2008/054781 describe una preparación de HFO-1234yf por reacción de 2, 3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HFC-243db) en presencia de HF, sobre un catalizador especialmente Cr/Co 98/2. Los productos de reacción comprenden HFO-1234yf y 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233xf), siendo este último producto mayoritario; se forman así los otros productos 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno (HCFO-1233zd) así como 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze). Una temperatura más elevada favorece la producción del isómero 1233zd. Se indica que el producto de partida 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HFC-243db) se obtiene por cloración de trifluoro-1-propeno (TFP).

30

Las patentes internacionales WO 2008/040969 y WO 2008/075017 describen una preparación sustancialmente similar. Se indica que la reacción transcurre por deshidrocloración de HFC-243db en HCFO-1233 (tanto xf como zd), seguido por una reacción que implica la formación de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y la formación posterior del 2, 3, 3,3-tetrafluoro-1-propeno buscado por deshidrocloración. La proporción de HF a compuestos orgánicos varía y se indica que la reacción de deshidrocloración en HCFO-1233 (xf y zd) se favorece por proporciones de HF a compuestos orgánicos bajas mientras que la reacción de preparación del compuesto final buscado se favorece por proporciones de HF a compuestos orgánicos elevadas. Se indica que el producto de partida de 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HFC-243db) es obtenido por cloración de trifluoropropeno o trifluorometilpropeno.

35

40 La patente internacional WO 2010/123154 describe una preparación de HFO-1234yf por reacción de HCFO-1233xf con HF en presencia de oxígeno y un catalizador que comprende óxido de cromo CrO_m con $1,5 < m < 3$. Este documento explica la utilización de una relación molar de oxígeno / HCFO-1233xf de a lo sumo igual a 1 para mejorar la selectividad.

45 Por otra parte, el documento de patente de EE. UU. 2011/245548 describe la utilización de una relación molar de oxígeno con respecto a un compuesto clorado comprendida entre 0,1 y 1 para aumentar la vida de un catalizador en la reacción de fluoración de pentacloropropano o tetracloropropeno para proporcionar HCFO-1233xf.

50 Los métodos de preparación tales como los citados comprenden en general varias etapas y requieren una inversión muy costosa. Además, su aplicación a escala industrial es a menudo compleja. La presencia de subproductos no valorizables así como la vida del catalizador están entre los problemas más frecuentes encontrados cuando se pasa a la escala industrial.

Además, la presencia de oxígeno en cantidad tal como la descrita en la técnica anterior plantea numerosos problemas: formación de subproductos oxigenados; formación de agua que en presencia de HF conduce a un medio muy corrosivo y de seguridad (riesgo de inflamabilidad del efluente gaseoso) en el reactor o a la salida del reactor en las unidades de separación.

Existe la necesidad de un procedimiento de preparación de HFO-1234yf a partir de un producto de partida que sea fácilmente accesible y fácil de poner en práctica conduciendo « de manera duradera » a un producto buscado con una selectividad elevada y ventajosamente un rendimiento y/o una conversión elevada.

Resumen de la invención

- 5 La invención proporciona por tanto un procedimiento de preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno por fluoración en fase gaseosa con HF de al menos un compuesto elegido entre halopropanos de fórmula $CX_3CHClCH_2X$, halopropenos de fórmulas $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, representando X independientemente un átomo de flúor o de cloro, en presencia de dióxígeno y un catalizador de fluoración mantenido en suspensión en un reactor de lecho fluidizado.
- 10 Según un modo de realización, el halopropano se elige entre 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HFC-240db).
- Según un modo de realización, el halopropeno de fórmula $CX_3CCl=CH_2$ se elige entre 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno.
- 15 Según un modo de realización, la proporción HF/compuestos que se tienen que fluorar está por encima de la estequiométrica.
- Según un modo de realización, los compuestos intermedios de la reacción 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno se reciclan al reactor.

Descripción detallada de los modos de realización

- 20 La invención utiliza una etapa de fluoración en fase gaseosa con HF y al menos un compuesto elegido entre halopropanos de fórmula $CX_3CHClCH_2X$, halopropenos de fórmulas $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, representando X independientemente un átomo de flúor o de cloro, en presencia de dióxígeno y un catalizador de fluoración mantenido en suspensión en un reactor de lecho fluidizado.
- El dióxígeno puede estar en forma de aire, aire enriquecido u oxígeno de alta pureza.
- 25 Según la invención, esta etapa se pone en práctica bajo una presión mayor que 150 kPa (1,5 bar) absoluto. Ventajosamente, la presión está comprendida entre 200 y 1500 kPa (2 y 15 bar), especialmente entre 220 y 500 kPa (2,2 y 5 bar).
- La relación molar de HF a compuestos que se tienen que fluorar está comprendida entre 50:1 y 1:1, preferiblemente 30:1 a 5:1, ventajosamente entre 25:1 y 5:1.
- 30 La temperatura de la reacción puede ser muy variable. Por ejemplo, puede estar comprendida entre 200 y 500°C, preferiblemente entre 250°C y 400°C, ventajosamente entre 275 y 380°C.
- La relación molar de oxígeno a compuestos que se tienen que fluorar está comprendida entre 0,01 y 1, preferiblemente comprendida entre 0,05 y 0,2.
- El tiempo de contacto (t_c) entre la mezcla gaseosa que comprende los reactivos y el catalizador, definido en la presente invención siguiendo la fórmula a continuación:
- 35
$$t_c \text{ (s} \cdot \text{g/cm}^3) = (W/F) \times (273/(273 + T)) \times ((101.325 + P)/101.325)$$
- en la que W representa la cantidad de catalizador en el lecho fluidizado en gramos, F representa la velocidad del flujo gaseoso en las condiciones normales de temperatura y presión, T la temperatura de la reacción en °C y P la presión en Pascal y está comprendido entre 1 y 50 s y ventajosamente comprendido entre 2 y 40 s.
- 40 La velocidad lineal del flujo gaseoso que comprende los reactivos introducidos en el reactor de lecho fluidizado definida en la presente invención por la fórmula a continuación:
- $$V_l \text{ (cm/s)} = F \times ((273 + T)/273) \times (101.325/(101.325 + P)) \times S$$
- en la que F, T y P se definen como anteriormente y S es el aire de la sección interna del reactor (cm^2) – también denominada velocidad lineal en el tambor vacío y está comprendida entre 0,5 y 200 cm/s y ventajosamente comprendida entre 1 y 100 cm/s.
- 45 El flujo gaseoso de los reactivos puede introducirse en el reactor, en parte o en su totalidad, por inyección tangencial de manera que se cree un movimiento de turbulencia controlado a través del lecho fluido, para aumentar así el tiempo de contacto, mejorar la homogeneidad del catalizador y/o evitar la aglomeración de partículas de catalizadores.
- El producto de reacción puede someterse a etapas de separación como destilación, lavado, etc., de un modo clásico

conocido por el experto en la materia.

Según la invención, el flujo que sale del reactor fluidizado comprende HFO-1234yf y al menos un compuesto elegido entre 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno y 2-cloro,1,1,1,2-tetrafluoropropano.

Este flujo puede comprender además HF y HCl.

- 5 El flujo después de separación de HFO-1234yf y posiblemente HCl se recicla a continuación al reactor.

Según otro aspecto, la invención es un procedimiento de preparación de HFO-1234yf a partir 1,1,1,2,3-pentacloropropano que comprende una etapa de fluoración en fase gaseosa de 1,1,1,2,3-pentacloropropano con HF en presencia de dióxígeno y un catalizador de fluoración mantenido en suspensión en un reactor de lecho fluidizado para proporcionar un flujo que comprende HFO-1234yf, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, HF y HCl y una etapa de separación en la que se separa el HFO-1234yf y posiblemente HCl del flujo antes de ser reciclado al reactor de lecho fluidizado.

10

El catalizador implicado es por ejemplo un catalizador a base de metal, especialmente de un metal de transición o un derivado de óxido o halogenuro u oxihalogenuro de dicho metal. Los catalizadores son por ejemplo FeCl₃, oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo enrejados de malla de Ni), NiCl₂, CrF₃ y sus mezclas, por ejemplo Ni-Cr/AlF₃. Otros catalizadores posibles son catalizadores soportados sobre carbono, catalizadores a base de antimonio, catalizadores a base de aluminio (tal como AlF₃ y Al₂O₃ y oxifluoruro de aluminio y alúmina fluorada), paladio, platino, rodio y rutenio. Se podrá hacer referencia a la lista proporcionada en el documento de patente de EE. UU. P-5396000, columna 1, línea 50 a columna 2, línea 2 o a la lista proporcionada en la patente internacional WO2007/056194, página 16, líneas 13-23. También se podrán utilizar los catalizadores descritos en la patente internacional WO2008/040969 y especialmente Zn sobre óxido de cromo, tratado mediante HF.

15

20

Se prefieren catalizadores a base de cromo.

Los catalizadores a base de cromo pueden comprender al menos un cocatalizador elegido entre Co, Ti, V, Fe, Ge, As, Nb, Mo, Sb, W, Ta, P y Mn.

Se prefieren igualmente catalizadores mixtos que comprenden cromo y al menos un metal elegido entre Ni, Mg y Zn.

- 25 Para mejorar el desgaste de estos catalizadores, se pueden incorporar compuestos tales como sílice coloidal, alúmina y/o soportar la materia activa sobre, o en, bolas de carburo de silicio fluidizables.

Los catalizadores se aplican ventajosamente en forma de polvo. Se obtienen en general por atomización.

El diámetro medio de las partículas de catalizadores está preferiblemente comprendida entre 20 y 200 micrómetros, ventajosamente comprendida entre 2 y 80 micrómetros.

- 30 Los catalizadores debido al flujo de los reactivos, incluyendo los polvos finos producidos por el desgaste, se recuperan por ciclones internos o externos colocados en la línea de tratamiento de los efluentes, así como por filtros de partículas. Después de la eliminación de los finos, los catalizadores recuperados en el ciclón son devueltos a continuación al reactor a través de un tubo de elutriación.

- 35 Ventajosamente, se someten los catalizadores a un tratamiento de activación en presencia de una corriente de agente oxidante tal como aire, oxígeno o cloro.

Ventajosamente, se someten igualmente los catalizadores a una etapa de activación con ayuda de un flujo que comprende ácido fluorhídrico.

Según un modo de realización, la activación de los catalizadores puede ponerse en práctica en dos etapas con un tratamiento con el agente oxidante seguido de aquél con HF.

- 40 Según otro modo de realización, la activación de los catalizadores puede ponerse en práctica en dos etapas con un tratamiento con HF seguido del tratamiento con el agente oxidante.

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

- 45 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.

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

- 50 Según otro modo de realización, la activación de los catalizadores puede ponerse en práctica en al menos una etapa con un tratamiento con 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.

- 5 La activación de catalizador puede mantenerse por una reacción de fluoración en presencia de agente oxidante, HF y al menos un compuesto elegido entre halopropano de fórmula $CX_3CHClCH_2X$ y CX_3CFXCH_3 y/o al menos un halopropeno de fórmula $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, representando X 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 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.
- 10 Al término de esta etapa de activación, el catalizador se somete preferiblemente a un tratamiento con aire antes de poner en práctica el procedimiento de fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- Las etapas de activación pueden ponerse en práctica a presión atmosférica o bajo presión hasta 2 MPa (20 bar).
- La activación de los catalizadores puede ponerse en práctica en el mismo reactor que el procedimiento de fabricación según la presente invención y presenta la ventaja de ser más práctico aplicarlo que en un procedimiento en lecho fijo.
- 15 El procedimiento de la presente invención puede comprender al menos una etapa de regeneración discontinua en presencia de dióxígeno. La temperatura puede variar entre 250 y 500 °C ; el tiempo de contacto puede estar comprendido entre 1 y 200 s y la duración puede estar comprendida preferiblemente entre 10 y 200 h. La presión a la cual la regeneración catalítica puede ponerse en práctica está preferiblemente comprendida entre 0,1 y 2 MPa (1 y 20 bar) abs.
- 20 El reactor en lecho fluidizado está provisto preferiblemente de intercambiadores de calor sumergidos en el lecho de sólido, de manera que se eliminen o se proporcionen las calorías necesarias a la reacción y/o regeneración, así como a las fases transitorias.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno que comprende al menos una etapa de fluoración en fase gaseosa con HF y al menos un compuesto elegido entre halopropanos de fórmula $CX_3CHClCH_2X$, halopropenos de fórmulas $CX_3CCl=CH_2$, $CClX_2CCl=CH_2$ y $CX_2=CClCH_2X$, representando X independientemente un átomo de flúor o de cloro, en presencia de dióxígeno y un catalizador de fluoración mantenido en suspensión en un reactor de lecho fluidizado; practicándose la etapa de fluoración bajo una presión mayor que 150 kPa (1,5 bar) absolutos, la relación molar de HF a compuestos que se tienen que fluorar está comprendida entre 50:1 y 1:1, la relación molar de oxígeno a compuestos que se tienen que fluorar está comprendida entre 0,01 y 1, el tiempo de contacto entre la mezcla gaseosa que comprende los reactivos y el catalizador, definido en la presente invención según la fórmula a continuación:

$$tc \text{ (s-g/cm}^3\text{)} = (W/F) \times (273/(273+T)) \times ((101.325+P)/101.325)$$

- en la que W representa la cantidad de catalizador en el lecho fluidizado en gramos, F representa la velocidad del flujo gaseoso en las condiciones normales de temperatura y presión, T la temperatura de la reacción en °C y P la presión en Pascal y está comprendida entre 1 y 50 s y la velocidad lineal del flujo gaseoso que comprende los reactivos introducidos en el reactor de lecho fluidizado definido en la presente invención por la fórmula a continuación:

$$Vl \text{ (cm/s)} = F \times ((273 + T)/273) \times (101.325/(101.325 + P) \times S)$$

- en la que F, T y P se definen como anteriormente y S es el aire de la sección interna del reactor (cm^2), está comprendida entre 0,5 y 200 cm/s .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el dióxígeno está en forma de aire, aire enriquecido u oxígeno de alta pureza.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el halopropano se elige entre 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el halopropeno de fórmula $CX_3CCl=CH_2$ se elige entre 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación molar de oxígeno a compuestos que se tienen que fluorar está comprendida entre 0,05 y 0,2.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tiempo de contacto entre la mezcla gaseosa que comprende los reactivos y el catalizador está comprendido entre 2 y 40 s.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador es a base de cromo o catalizador mixto que comprende cromo posiblemente soportado.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el diámetro medio de partículas de catalizador está comprendido entre 20 y 200 micrómetros.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se somete el catalizador a una etapa de activación.