

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 406**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20	(2006.01)
C07C 21/18	(2006.01)
B01J 23/46	(2006.01)
B01J 23/72	(2006.01)
C07C 17/23	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)
C07C 17/278	(2006.01)
C07C 19/01	(2006.01)
C07C 19/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2013 PCT/US2013/024835**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13122790**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2013 E 13749636 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2814796**

54 Título: **Proceso de preparación tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

14.02.2012 US 201261598531 P
04.02.2013 US 201313757894

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NAIR, HARIDASAN K.;
SINGH, RAJIV RATNA;
NALEWAJEK, DAVID y
POSS, ANDREW JOSEPH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 660 406 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

Proceso de preparación tetrafluoropropeno

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5 La presente solicitud reivindica prioridad nacional bajo la sección 119(e) del título 35 del U.S.C. a la solicitud provisional de EE.UU. del mismo solicitante N.º de serie 61/598.531, presentada el 14 de febrero de 2012.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención describe un proceso de preparación de un compuesto de propeno tetrafluorado. Más específicamente, la invención describe un proceso de preparación del compuesto 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, HFO-1234ze o 1234ze).

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El compuesto de tetrafluoropropeno HFO-1234ze es un compuesto útil con bajo potencial de calentamiento global. HFO-1234ze es útil en numerosas aplicaciones, que incluyen como agente de expansión de espumas, refrigerante y como monómero para homopolímeros y copolímeros.

15 Se conocen varios métodos para la preparación de HFO-1234ze. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 6.548.719 describe la producción de muchas fluoro-olefinas que incluyen $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ a partir de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ (245fa) por deshidrohalogenación en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Las patentes de EE.UU. N.º 5.986.151 y 6.124.510 describen la deshidrofluoración catalítica en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ para proporcionar $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$.

20 Se informa que la deshidrocloración en fase gaseosa de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCl}$ (244fa) da $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ como se describe en la patente de EE.UU. N.º 7.829.748. La fluoración en fase vapor de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (1233zd) con HF y catalizador de SbF_5 proporciona HFO-1234ze junto con 245fa y $\text{CHClF}-\text{CF}_2-\text{CF}_3$. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. N.º 7.829.748. El documento US2011245549 desvela también la fluoración de 1233zd, y la deshidrocloración para obtener 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. El documento WO2005/108332 desvela también la deshidrocloración de 244fa para obtener 1234ze (1,3,3,3-tetrafluoropropeno).

25 Las principales desventajas de los métodos anteriormente descritos son que, en cada caso, los materiales de partida, por ejemplo $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$, normalmente necesitan ser preparados por múltiples etapas de reacción, y/o con materiales de partida relativamente caros, y así existe una necesidad de proporcionar un proceso mejorado para la producción de HFO-1234ze, al menos desde un punto de vista rentable.

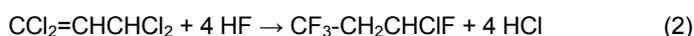
30 Por consiguiente, ha sido desarrollada la presente invención, concretamente un proceso que utiliza materiales de partida relativamente baratos y comercialmente disponibles para la preparación de HFO-1234ze como se detalla a continuación.

SUMARIO DE LA INVENCION

35 La presente invención se refiere a un proceso de preparación de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFO-1234ze). El proceso implica la adición de tetracloruro de carbono a 1,2-dicloroetileno para formar $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$. El compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ pueden entonces o bien tratarse con HF para producir $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$ como el producto principal, o bien puede convertirse en $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ (HCC-1230za) por descloración. $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ puede tratarse con HF de forma que el producto principal obtenido sea $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$.

40 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ puede producirse como un subproducto, pero tras el tratamiento con HF, proporciona $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$. El compuesto deseado, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFO-1234ze), se obtiene como una mezcla trans/cis por deshidrocloración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ o por descloración de $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$, respectivamente. Estas reacciones se muestran en los siguientes esquemas:

Esquema 1



Esquema 2





DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 5 Como se ha descrito anteriormente, el proceso implica la adición de tetracloruro de carbono (CCl_4) a 1,2-dicloroetileno (trans, cis o una mezcla) para formar $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$. El compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ puede ser o bien fluorado con HF de forma que el producto principal obtenido sea $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$, o bien puede convertirse en $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ (1230za) por descloración. $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ puede ser fluorado con HF de forma que el producto principal obtenido sea $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$. $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ puede producirse como un subproducto, pero tras el tratamiento con HF, proporciona $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$. El compuesto deseado, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFO-1234ze), se obtiene como una mezcla trans/cis por deshidrocloración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ o por descloración de $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$.
- 10 La adición de CCl_4 a $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (trans, cis o mezcla) puede realizarse con un catalizador que comprende, por ejemplo, un catalizador de complejo de cobre o rutenio a aproximadamente 80°C para proporcionar principalmente $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$, como se describe en J. Molecular Catalysis, 77, (1992) 51-60. También puede usarse clorotris(trifenilfosfina)rodio como catalizador en lugar de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Adicionalmente, también afecta esta adición catalizador inmovilizado comercialmente disponible, tal como $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ unido a polímero.
- 15 El compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ se convierte en $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ (1230za) mediante descloración con Zn. Las condiciones de reacción pueden optimizarse para proporcionar $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ con buen rendimiento. Debe observarse que $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ también puede obtenerse por pirólisis de tetraclorociclopropano (véase J. Chem. Soc. Sección C (Orgánica), 1969, 165-172) o a partir de polihaloacroleína reaccionada con HCl y haluros de aluminio como se describe en Bulletin de la Société Chimique de France 1963, 10, 2147-53.
- 20 El compuesto 1230za ($\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$) se florea con HF (véase la patente de EE.UU. N.º 5.811.603 y la publicación PCT N.º WO 2010/059493A1) para proporcionar $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ (244fa) o $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ (1233zd); el último se convierte fácilmente en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ (véase la publicación de patente de EE.UU. N.º 2011-0201853). Las reacciones de fluoración normalmente se llevan a cabo con fluoruro de hidrógeno, preferentemente HF anhidro (AHF) y un catalizador de fluoración. Estos catalizadores son muy conocidos, y pueden ajustarse las condiciones de
- 25 reacción para proporcionar principalmente el producto deseado $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$.

En la última etapa, la deshidrocloración de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ proporciona $\text{CF}_3\text{CH}=\text{HF}$ (HFO-1234ze). Alternativamente, cualquier $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ formado puede ser fluorado con HF para proporcionar $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$, que puede entonces ser desclorado con cinc para proporcionar HFO-1234ze.

Ejemplo 1 - Adición de CCl_4 en $\text{CHCl}=\text{CHCl}$

- 30 En un autoclave de 1 l seco limpio se añadió $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (trans y/o cis) (24,0 g, 0,250 moles), tetracloruro de carbono (400 ml) y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (2,3 g, 2,5 mmoles) bajo purga de nitrógeno. Entonces se calentó el autoclave cerrado y se mantuvo a 80°C durante aproximadamente 8 horas. La mezcla de reacción se filtró a través de almohadilla de gel de sílice y se analizó por CG, que indicó más del 80 % de conversión. El producto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ se aisló mediante destilación, y el rendimiento osciló del 40 % al 50 % durante tres series.

Ejemplo 1a

Esta reacción se realizó del mismo modo que el Ejemplo 1, excepto por el hecho de que se usó clorotris(trifenilfosfina)rodio, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, en lugar de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. El rendimiento osciló del 35-55 %.

Obsérvese que la reacción también puede realizarse usando un catalizador inmovilizado, por ejemplo, $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ unido a polímero que está comercialmente disponible.

Ejemplo 2 - Conversión de $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ en $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$

A una mezcla calentada (50°C a 60°C) de polvo de cinc (25 mmoles) y metanol (50 ml) se añadió $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ (50 mmoles) gota a gota. El producto, $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$, formado se recogió en una trampa fría para proporcionar del 60 % al 70 % de rendimiento; el producto restante fue $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$. El último puede convertirse en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ con HF.

Ejemplo 3 - Reacción de $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ con HF

- Se realizó la reacción de fluoración en un reactor tubular de Monel® (2,54 cm de diámetro, 80 cm de longitud). El reactor se cargó con 150 g de catalizador de fluoración SbCl_5 (o SbF_5 , o SbCl_xF_y , donde $x + y = 5$) sobre carbono activo (Toyo Colon PCB, 4 x 10 de malla) y se calentó a 85°C como se describe en la patente de EE.UU. N.º 7.829.748. Entonces, se pasó una mezcla de $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ vaporizado y HF anhidro (aproximadamente 1:10) a través del catalizador calentado con un tiempo de contacto de entre 2 s y 10 s. Tiempo de contacto = volumen aparente de catalizador/caudal volumétrico de reactantes en ml/s.
- 50

El caudal de cada reactante se controló con un medidor del flujo másico / controlador de tal forma que el tiempo de contacto estuviera en el intervalo de 2 s a 10 s. El efluente consistió principalmente en $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$. Por ejemplo,

con un tiempo de contacto de 2 s, a 60 °C a 70 °C, el rendimiento de CF₃CHClCHClF osciló del 30 % al 40 % como se ha determinado por área de CG; siendo el resto subproductos, CF₃CHClCHF₂ y CF₃CHFCHF₂; CF₃CHClCHClF se separó por destilación (p.e. = 71 °C).

Ejemplo 4 - Reacción de HF con CCl₂=CHCHCl₂

- 5 Se realizó la fluoración de CCl₂=CHCHCl₂ como en el Ejemplo 3. El producto principal obtenido fue CF₃CH₂CHClF junto con CF₃CH=CHCl (20 % al 30 %); el último producto formado puede convertirse en el primero con más HF.

Ejemplo 5 - Conversión de CF₃CHClCHClF en CF₃CH=CFH

- 10 Se llevó a cabo la descloración de CF₃CHClCHClF como se describe en el Ejemplo 2. Así, se obtuvo el 65 % de rendimiento de HFO-1234ze (CF₃CH=CHF) cuando se descloraron 0,2 moles de CF₃CHClCHClF con polvo de Zn (0,11 moles) en metanol (50 ml) a 50 °C a 60 °C.

Ejemplo 6 - Deshidrocloración de CF₃CH₂CHClF

Fase líquida

- 15 En un autoclave revestido de teflón de 0,5 l se cargaron 300 g de disolución ac. al 20 % de KOH, 1 g de Aliquat 336 o éter 18-corona y 20 g de CF₃CH₂CHClF. Se calentó el contenido en el autoclave y se mantuvo a 50 °C a 55 °C durante 6 horas. El progreso de la reacción se monitorizó por CG. Después de 12 horas, el producto HFO-1234ze (rendimiento del 65 %) se recogió en una probeta de acero enfriada a -78 °C.

Fase vapor

- 20 En un reactor tubular de Monel, se cargaron 20 cm³ de catalizador de carbono activo tratado con ácido (HCl o HNO₃) y se calentaron a 350 °C a 370 °C. Entonces se pasó corriente de vapor de CF₃CH₂CHClF a una tasa de aproximadamente 6 g/h a través del lecho de catalizador calentado en el reactor durante de 1 hora a 8 horas. La conversión de 244fa osciló del 40 % al 60 % con una selectividad de HFO-1234ze superior al 95 %. Se llevó a cabo purificación adicional mediante destilación.

Operación continua

- 25 Cada una de las reacciones descritas anteriormente puede ser operada en o bien un modo discontinuo o bien en un modo continuo. En un modo de operación continua, los diversos materiales de partida de reacción se alimentan continuamente al reactor a la relación deseada. El catalizador y/o cualquier otro aditivo de reacción deseado pueden añadirse al reactor periódicamente o continuamente, pero se prefiere el modo continuo. Las reacciones se llevan a cabo preferentemente a un tiempo de residencia de aproximadamente 0,01 horas a aproximadamente 24 horas, preferentemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas. Las condiciones de reacción son
30 legalmente seleccionadas para alta eficiencia de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ que comprende las etapas de:
 - (a) convertir 1,2-dicloroetileno en el compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$;
 - (b) convertir $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ en el compuesto $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$;
- 5 (c) fluorar el producto de la etapa (b) para formar el compuesto $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$; y
 - (d) deshidroclorar el producto de la etapa (c) para formar el compuesto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de la etapa (a) se realiza con un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un catalizador de cobre y rutenio soportado o no soportado.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de descloración de la etapa (b) se realiza usando cinc.
- 10 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de fluoración de la etapa (c) se realiza con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración soportado o no soportado.
5. El proceso de la reivindicación 4, en el que el catalizador de fluoración tiene la fórmula SbCl_xF_y , donde $x + y = 5$.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el catalizador de fluoración está seleccionado del grupo que consiste en SbCl_5 y SbF_5 .
- 15 7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción de deshidrocloración de la etapa (d) se realiza en o bien la fase líquida o bien la fase gaseosa, con un catalizador de deshidrocloración.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que la reacción de deshidrocloración se realiza en fase líquida.
9. El proceso de la reivindicación 7, en el que el catalizador comprende hidróxido de metal alcalino con un catalizador de transferencia de fase.
- 20 10. El proceso de la reivindicación 7, en el que la reacción de deshidrocloración se realiza en la fase gaseosa y el catalizador comprende carbono activo tratado con ácido.
11. Un proceso de preparación de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ que comprende las etapas de:
 - (a) hacer reaccionar tetracloruro de carbono con 1,2-dicloroetileno para formar el compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$;
 - (b) fluorar el compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ con HF para producir el compuesto $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$; y
- 25 (c) desclorar $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$ para producir el compuesto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$.
12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la reacción de descloración se realiza con cinc.
13. El proceso de la reivindicación 11, en el que una porción del compuesto $\text{CCl}_3\text{CHClCHCl}_2$ se convierte en el compuesto $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ (HCC-1230za) por deshidrocloración.
14. El proceso de la reivindicación 13, que comprende además la etapa en la que el compuesto $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ se 30
 - fluora con HF y un catalizador de fluoración para producir el compuesto $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$.
15. El proceso de la reivindicación 11, en el que la reacción de descloración también produce el compuesto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ como un subproducto.
16. El proceso de la reivindicación 15, que comprende además la etapa en la que el compuesto subproducto $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ se 35
 - fluora con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración para producir el compuesto $\text{CF}_3\text{CHClCHClF}$.
17. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 11, en el que las reacciones se realizan en un modo continuo.