

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 216**

51 Int. Cl.:

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 17/42 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2005 E 05000864 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 1559702**

54 Título: **Método de fabricar un hidrofluoroalcano**

30 Prioridad:

30.01.2004 FR 0400921

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

05.11.2015

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**JANSSENS, FRANCINE y
MATHIEU, VERONIQUE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 550 216 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 de fabricar un hidrofluoroalcano

La presente invención se refiere a un método de fabricar un hidrofluoroalcano y a un hidrofluoroalcano estabilizado.

5 Los hidrofluoroalcanos se pueden utilizar, por ejemplo, como un agente de soplado para espumas de poliuretano o como un constituyente de composiciones disolventes.

La solicitud de patente EP-A-0564036 generalmente prevé la estabilización de hidrofluoroalcanos con, preferiblemente, amileno, y describe la estabilización durante la destilación de 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b) frente a su deshidrocloración con este compuesto.

10 La solicitud de patente EP-A-0 839785 describe un procedimiento para la estabilización de pentafluoroetano que contiene olefinas como impurezas. Como agente estabilizante se puede emplear un agente depurador para radicales, compuestos aromáticos, dienos o compuestos pirrólicos. Alternativa o adicionalmente se puede utilizar un depurador de ácidos tal como una amina o un compuesto epoxi.

15 La solicitud de patente EP-A-0 559264 describe la estabilización de hidrofluorocarbonos que contienen haluros de metales que son ácidos de Lewis. El término "hidrofluorocarbonos" incluye hidroclorofluorocarbonos. Entre los agentes estabilizantes se mencionan metanol, etanol y etilenglicol. El isopropanol se somete a ensayo como estabilizante para 1,1-dicloro-1-fluoroetano, pero no mostró un efecto satisfactorio.

Durante la fabricación de hidrofluoroalcanos, especialmente mediante (hidro)fluoración de un precursor clorado, se observa a menudo la formación de impurezas olefinicas, formación que está asociada, al menos en parte, con la deshidrofluoración del hidrofluoroalcano, por ejemplo durante las operaciones de purificación tales como destilación.

20 Era deseable poseer un medio de reducir la deshidrofluoración de hidrofluoroalcanos durante su fabricación.

Por consiguiente, la invención se refiere a un método de fabricar un hidrofluoroalcano que comprende el uso de una base de Lewis como estabilizador del hidrofluoroalcano, en que la base de Lewis es isopropanol, y en el que se utilizan de 1 a 10.000 mg de base de Lewis por kg de hidrofluoroalcano.

25 En general, en el curso del método de fabricación del hidrofluoroalcano, se añade base de Lewis al hidrofluoroalcano, con el fin de formar un hidrofluoroalcano estabilizado. En el sentido de la invención, "método de fabricación" se refiere, en particular, a etapas de purificación de un hidrofluoroalcano, resultando dicho hidrofluoroalcano, por ejemplo, de una etapa de la síntesis por hidrofluoración de un precursor adecuado, por ejemplo precursores saturados o insaturados, clorados o clorofluorados.

30 Preferiblemente, la base de Lewis no forma un azeótropo con el hidrofluoroalcano. Esto hace que sea posible mejorar la economía global del método, ya que la base de Lewis se puede separar fácilmente y se puede reutilizar sin formación de fracciones azeotrópicas indeseables de hidrofluoroalcano que contienen cantidades sustanciales de base de Lewis.

En el método de acuerdo con la invención, se utilizan preferiblemente de 50 a 1000 mg de base de Lewis por kg de hidrofluoroalcano.

35 En el método de acuerdo con la invención, el hidrofluoroalcano generalmente contiene al menos un ácido de Lewis, en particular compuestos de hierro, más particularmente cloruro férrico. En este caso el contenido de ácido de Lewis en el hidrofluoroalcano es generalmente de 0,1 a 500 y más a menudo de 1 a 100 mg/kg de hidrofluoroalcano.

En el método de acuerdo con la invención, el hidrofluoroalcano estabilizado se somete generalmente a una temperatura de 50 a 200°C, por ejemplo durante un tratamiento de purificación.

40 En el método de acuerdo con la invención, la base de Lewis se emplea preferiblemente durante la purificación del hidrofluoroalcano, en particular durante una etapa de destilación.

Por consiguiente, una realización particular del método de acuerdo con la invención comprende al menos una etapa de destilación del hidrofluoroalcano estabilizado. Preferiblemente, el método de acuerdo con la invención comprende al menos dos etapas de destilación del hidrofluoroalcano estabilizado, una destinada a separar las impurezas "ligeras" y la otra destinada a separar las impurezas "pesadas". En esta realización particular, la base de Lewis se añade preferiblemente al hidrofluoroalcano antes de que se someta a destilación. También se puede añadir a una columna de destilación.

Hidrofluoroalcano "pretende designar un alcano que consiste en átomos de carbono, hidrógeno y flúor. A menudo, el hidrofluoroalcano se selecciona de 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pentafluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano. Preferiblemente, se selecciona de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano es más particularmente preferido.

La invención también se refiere a un hidrofluoroalcano estabilizado que contiene de 1 a 500 mg/kg de una base de Lewis. Se encontró que el contenido establecido de base de Lewis en el hidrofluoroalcano hace que sea posible minimizar su potencial de deshidrofluoración, por ejemplo durante su uso o su almacenamiento.

Los ejemplos dados a continuación pretenden ilustrar la invención, aunque sin limitarla.

Ejemplo 1 - Estabilización de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano mediante isopropanol:

25 mg de FeCl_3 y 125 mg de isopropanol se colocaron con 25 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano en un frasco sellado de penicilina. El 1,1,1,3,3-pentafluorobutano contenía inicialmente 153 mg olefinas/kg. El medio se colocó en una estufa regulada a 50°C durante 7 h. Se tomó luego una muestra de la fase líquida para el análisis por cromatografía de gases. Se midió un contenido de olefinas de 152 mg/kg, que corresponde a la cantidad presente en la muestra inicial. El mismo medio de reacción se calentó a 70°C durante 7 días más. El contenido de olefinas medido en la fase líquida era 141 mg/kg.

Ejemplo 2 (comparativo) - Estabilización de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano mediante etilenglicol:

25 mg de FeCl_3 y 125 mg de etilenglicol se colocaron con 25 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano en un frasco sellado de penicilina. El 1,1,1,3,3-pentafluorobutano contenía inicialmente 153 mg de olefina/kg. El medio se colocó en una estufa regulada a 70°C durante 7 h. Se tomó luego una muestra de la fase líquida para el análisis por cromatografía de gases. Se midió un contenido de olefinas de 152 mg/kg, que corresponde a la cantidad presente en la muestra inicial.

Ejemplo 3 (comparativo) - Ensayo de estabilidad en la presencia de FeCl_3 solamente

25 mg de FeCl_3 se colocaron con 25 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano en un frasco sellado de penicilina. El 1,1,1,3,3-pentafluorobutano contenía inicialmente 153 mg de olefinas/kg. El medio se colocó en una estufa regulada a 50°C durante 7 h. Se tomó luego una muestra de la fase líquida para el análisis por cromatografía de gases. Se midió un contenido de olefinas de 250 mg/kg, es decir, un incremento en la concentración de olefinas de 98 mg/kg respecto a la cantidad presente en la muestra inicial. El mismo medio de reacción se calentó a 70°C durante 7 días más. El contenido de olefinas medido en la fase líquida era 368 mg/kg.

Ejemplo 4 - Destilación de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano con y sin isopropanol

La purificación de 1,1,1,3,3-pentafluorobutano se llevó a cabo por medio de dos etapas de destilación:

El 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (sin isopropanol) que alimenta la primera destilación contenía entre 10 y 20 mg/kg de olefinas. En la presencia de cloruros férrico (a concentraciones entre 20 y 300 mg/kg) en la base de la segunda destilación, se observó una degradación del 1,1,1,3,3-pentafluorobutano. Este último se caracterizó por la formación de olefinas, cuyas concentraciones eran de 40 a 60 mg/kg en la descarga de la segunda destilación.

300 a 500 mg/kg de isopropanol se añadieron al 1,1,1,3,3-pentafluorobutano que alimenta la primera columna de destilación. No se observó una degradación adicional del 1,1,1,3,3-pentafluorobutano en la segunda destilación y el contenido de olefina en la descarga de esta etapa era entre 10 y 20 mg/kg.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricar un hidrofluoroalcano, hidrofluoroalcano que contiene al menos un ácido de Lewis, en particular compuestos de hierro, que comprende el uso de una base de Lewis como estabilizador del hidrofluoroalcano, en que la base de Lewis es isopropanol, y en el que se utilizan de 1 a 10.000 mg de base de Lewis por kg de hidrofluoroalcano.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la base de Lewis no forma un azeótropo con el hidrofluoroalcano.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de ácido de Lewis en el hidrofluoroalcano es de 0,1 a 500 mg/kg de hidrofluoroalcano.
- 10 4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidrofluoroalcano se somete a una temperatura de 50 a 200°C.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la base de Lewis se emplea durante la purificación del hidrofluoroalcano.
- 15 6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa de destilación de un hidrofluoroalcano estabilizado.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el hidrofluoroalcano se selecciona de 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, pentafluoroetano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentano.
- 20 8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el hidrofluoroalcano se selecciona de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.
9. Hidrofluoroalcano estabilizado que comprende al menos un ácido de Lewis que contiene de 1 a 500 mg/kg de isopropanol.
- 25 10. Hidrofluoroalcano estabilizado de acuerdo con la reivindicación 9, seleccionado de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.
11. Hidrofluoroalcano estabilizado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, que comprende compuestos de hierro.
12. Hidrofluoroalcano estabilizado de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el contenido de ácido de Lewis en el hidrofluoroalcano es de 0,1 a 500 mg/kg de hidrofluoroalcano.