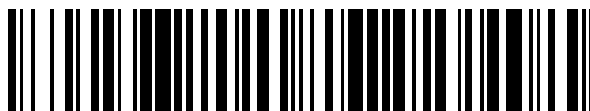


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 045**

51 Int. Cl.:

**C07C 41/16** (2006.01)

**C07C 41/32** (2006.01)

**C07C 43/17** (2006.01)

**C07C 41/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2012 E 12769862 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2015 EP 2760814**

54 Título: **Procedimientos para separar componentes en la producción de éteres alquil-perfluoroalquenílicos**

30 Prioridad:

**26.09.2011 US 201161539073 P**

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

**10.02.2016**

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
(100.0%)  
1007 Market Street  
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**LOUSENBERG, ROBERT D.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 559 045 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**

Procedimientos para separar componentes en la producción de éteres alquil-perfluoroalquenílicos

**Información de antecedentes**

Campo de la descripción

- 5 Esta invención se refiere a procedimientos para separar componentes en la producción de éteres fluorocarbonados insaturados. La invención se refiere además a procedimientos para recuperar catalizadores usados en la producción de éteres fluorocarbonados insaturados. La invención se refiere también a procedimientos para separar agua de productos no purificados, formados durante la producción de éteres fluorocarbonados insaturados.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 En el campo de la fabricación de semiconductores se han utilizado ampliamente compuestos clorofluorocarbonados (CFC) para limpiar superficies tales como medios de discos magnéticos. Sin embargo, los compuestos que contienen cloro tales como los compuestos CFC se consideran perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Además, se ha descubierto que muchos de los hidrofurocarbonos usados para reemplazar a los compuestos CFC contribuyen al calentamiento global. Como sustitución sugerida para tales compuestos CFC, se describieron nuevos éteres alquil-perfluoroalquenílicos en la solicitud de patente de EE. UU. No. 13/187.637 y en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. No. US 2010/0209600 A1.

- 20 Se ha descubierto por el inventor que los presentes procedimientos para producir éteres alquil perfluoroalquenílicos pueden dar por resultado una capa de emulsión heterogénea que se forma entre una fase acuosa y una fase orgánica. Se cree que esta capa de emulsión se forma debido a la insolubilidad del catalizador de transferencia de fase que se usa en la reacción. El catalizador de transferencia de fase puede ser poco soluble tanto en disoluciones acuosas como orgánicas. Terceras capas en reacciones catalizadas de transferencia de fase se han discutido por Naik et al. en *Catálisis de Transferencia de Fase: Química e Ingeniería*, *AIChE Journal* vol. 44 (1998), no. 3, páginas 612-646.

- 25 Se ha descubierto, mediante experimentación, que se forma una capa de emulsión en la zona entre la fase acuosa y la fase orgánica, lo que hace más difícil la separación de las fases. Además, cuando se usa en una operación continua, la capa de emulsión puede aumentar de tamaño, lo que puede requerir que la reacción se pare de manera que la capa de emulsión se pueda retirar del separador.

- 30 Por tanto, se desea en la técnica descubrir procedimientos para producir éteres alquil-perfluoroalquenílicos sin formar una capa de emulsión. Además, también puede ser deseable tener un procedimiento continuo para producir éteres alquil-perfluoroalquenílicos. También puede ser deseable tener un procedimiento para recuperar el catalizador de transferencia de fase usado en la producción de éteres alquil-perfluoroalquenílicos.

**Compendio**

En al menos una realización de la presente descripción, un procedimiento comprende:

- 35 a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase acuosa y una fase orgánica, en donde el alcohol está presente en una cantidad eficaz suficiente para formar una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase; y

b. separar la tercera fase de la fase orgánica.

- 40 En al menos otra realización de la presente descripción, un procedimiento comprende:

a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, e hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase acuosa y una fase orgánica; y

- 45 b. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción, en donde la cantidad adicional de alcohol forma una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase inicialmente presente.

De acuerdo con al menos una realización de la presente descripción, un procedimiento continuo comprende:

- 50 a. alimentar una corriente de sustancias reaccionantes que comprende una olefina perfluorada, un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, agua, y un catalizador de transferencia de fase a un reactor para formar una mezcla de productos de reacción;

b. transferir la mezcla de productos de reacción desde el reactor a un separador;

c. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción antes de que la mezcla de reacción entre en el separador, en donde la cantidad adicional de alcohol se añade en una cantidad suficiente para evitar la formación de una capa de emulsión durante la separación; y

5 d. separar una fase orgánica de la mezcla de productos de reacción a partir del resto de la mezcla de productos de reacción en un decantador continuo, en donde el resto de la mezcla de productos de reacción comprende una fase acuosa.

El procedimiento puede comprender:

10 a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase orgánica y una fase acuosa;

b. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción, en donde la cantidad adicional de alcohol forma una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase;

c. separar la tercera fase de la fase orgánica y la fase acuosa; y

15 d. recuperar de la tercera fase el catalizador de transferencia de fase.

La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativas solamente y no son restrictivas de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

#### Descripción detallada

20 Antes de abordar los detalles de las realizaciones descritas a continuación, se definen o clarifican algunas expresiones.

Para los objetivos de la presente invención, un "catalizador de transferencia de fase" es una sustancia que facilita la transferencia de compuestos iónicos (por ejemplo, sustancias reaccionantes o componentes) a una fase orgánica. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes distintos e incompatibles. Aunque diversos catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en el presente procedimiento.

Como se emplea en esta memoria, el término "alcohol" se usa para referirse a alcoholes inferiores tales como, por ejemplo, metanol y etanol.

30 Como se emplea en esta memoria, la frase "producto de reacción" significa el producto deseado de la reacción, tal como, por ejemplo, éteres fluorados insaturados. La frase "mezcla de productos de reacción" se emplea en esta memoria para referirse al producto de reacción más otros subproductos de reacción y sustancias reaccionantes sobrantes, es decir, los contenidos del reactor después de haber tenido lugar la reacción.

35 Como se emplea en esta memoria, el término "fase" significa una parte inmiscible formada a partir de una mezcla de componentes. Por ejemplo, las frases "fase orgánica" y "fase acuosa" se refieren a dos partes separadas, una que contiene material orgánico y la otra que es a base de agua. La frase "tercera fase" se refiere a una tercera parte independiente de las fases orgánica y acuosa.

40 Los productos de reacción descritos en esta memoria pueden ser éteres fluorados insaturados que pueden tener utilidad como disolventes, fluidos portadores, agentes deshidratantes, disolventes desengrasantes o disolventes limpiadores de fundente. Los productos de reacción pueden comprender éteres alquil-perfluoroalquenílicos tales como, por ejemplo, éteres metil-perfluoropentenílicos (MPPE) o éteres metil-perfluoroheptenílicos (MPHE). Otros éteres alquil-perfluoroalquenílicos se pueden producir también de acuerdo con las presentes enseñanzas, como un experto en la técnica apreciará fácilmente.

45 En al menos una realización, el producto de reacción descrito en esta memoria se puede preparar poniendo en contacto un perfluoroalqueno, tal como perfluoro-3-hepteno, perfluoro-2-hepteno, perfluoro-2-hexeno, perfluoro-3-hexeno, o perfluoro-2-penteno con un alcohol en presencia de una base fuerte. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar perfluoro-3-hepteno con un alcohol tal como metanol o etanol, o sus mezclas, en presencia de una disolución acuosa de una base fuerte para producir éteres fluorados insaturados.

Los productos de la reacción de perfluoro-3-hepteno con metanol pueden comprender 5-metoxiperfluoro-3-hepteno, 3-metoxiperfluoro-3-hepteno, 4-metoxiperfluoro-2-hepteno y 3-metoxiperfluoro-2-hepteno.

50 Los productos de la reacción de perfluoro-2-penteno con metanol pueden comprender 4-metoxiperfluoro-2-penteno, 2-metoxiperfluoro-2-penteno, 3-metoxiperfluoro-2-penteno, y 2-metoxiperfluoro-3-penteno.

Los productos de la reacción de perfluoro-2-octeno con metanol pueden comprender cis- y trans-2-metoxiperfluoro-2-octeno y 2-metoxiperfluoro-3-octeno.

5 La base fuerte puede ser una base que reaccionará con un alcohol para producir un alcóxido por combinación de la base con dicho alcohol. Ejemplos no limitantes de bases que se pueden usar para formar tales alcóxidos incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico.

10 La base fuerte puede estar presente en forma de una disolución acuosa con una concentración de hidróxido de metal alcalino de 10% en peso a 45% en peso. Se puede usar un mol de hidróxido de metal alcalino por mol de alcohol para producir el alcóxido. Se pueden usar 1,1 moles de hidróxido de metal alcalino por mol de alcohol. Se pueden usar aproximadamente 0,9 moles de hidróxido de metal alcalino por mol de alcohol. Un experto en la técnica reconocería que también se pueden usar otras relaciones molares basadas en las sustancias reaccionantes, el producto deseado, las condiciones de reacción, etc.

15 Se puede usar un mol de hidróxido de metal alcalino por mol de perfluoroalqueno. Se pueden usar aproximadamente 1,1 moles de hidróxido de metal alcalino por mol de perfluoroalqueno. Se pueden usar aproximadamente 1,05 moles de hidróxido de metal alcalino por mol de perfluoroalqueno. Un experto en la técnica reconocería que se pueden usar también otras relaciones molares basadas en las sustancias reaccionantes, el producto deseado, las condiciones de reacción etc.

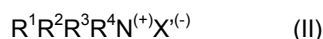
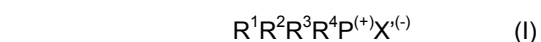
20 El hidróxido de metal alcalino se puede combinar con el perfluoroalqueno, y después un alcohol y agua se añaden a la mezcla de perfluoroalqueno y base, dando por resultado una inmediata reacción exotérmica. El hidróxido de metal alcalino se puede disolver en agua y mezclarse con el perfluoroalqueno. La adición del alcohol da por resultado una inmediata reacción exotérmica para producir los éteres fluorados insaturados.

El alcohol se puede añadir al perfluoroalqueno, hidróxido de metal alcalino y agua en una porción. El alcohol se puede añadir lentamente durante un periodo de tiempo. El alcohol se puede añadir durante una hora. El alcohol se puede añadir durante dos horas. El perfluoroalqueno, hidróxido de metal alcalino y alcohol se pueden añadir conjuntamente, y el agua se añade lentamente a lo largo del tiempo.

25 El perfluoroalqueno, hidróxido de metal alcalino, alcohol y agua se pueden añadir todos a temperatura ambiente aproximadamente. El perfluoroalqueno y disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino se calientan a aproximadamente 50°C, y el alcohol se puede añadir lentamente durante un periodo de tiempo.

30 Se puede añadir un catalizador de transferencia de fase a la mezcla de perfluoroalqueno, hidróxido de metal alcalino, alcohol, y agua. El catalizador de transferencia de fase se puede elegir de sales onio y de sus derivados y mezclas.

Las sales onio incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario que se pueden usar como catalizador de transferencia de fase en el procedimiento de la presente invención; tales compuestos se pueden representar por las siguientes fórmulas I y II:



40 en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo, y  $X'$  es un átomo de halógeno. Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible comercialmente bajo las marcas Aliquat® 336 y Adogen® 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. Entre ellos se prefiere cloruro de benciltrietilamonio para usar en condiciones fuertemente básicas. Otros compuestos útiles dentro de esta clase de compuestos incluyen los que presentan estabilidades a alta temperatura (por ejemplo, hasta aproximadamente 200°C.) y que incluyen sales de 4-dialquilaminopiridinio tales como cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfina]iminio y cloruro de tetratris[tris(dimetilamino)fosfinimino]-fosfonio; se ha indicado que estos dos últimos compuestos son estables en presencia de hidróxido sódico concentrado caliente y, por tanto, pueden ser particularmente útiles.

50 En al menos una realización más, el catalizador de transferencia de fase se selecciona de sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario. En al menos una realización, el catalizador de transferencia de fase es Aliquat® 336. Aliquat® 336 es una mezcla de principalmente metiltrioctilamonio y una pequeña cantidad de metiltridecilonio.

La cantidad de catalizador de transferencia de fase puede variar de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso del hidróxido de metal alcalino. Se debe usar una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase con el fin de llevar a cabo la reacción deseada; tal cantidad se puede determinar por un experto

normal en la técnica mediante experimentación limitada una vez que se seleccionan las sustancias reaccionantes, condiciones del proceso y catalizador de transferencia de fase.

En al menos una realización de la presente descripción, un procedimiento comprende:

5 a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase acuosa y una fase orgánica, en donde el alcohol está presente en una cantidad eficaz suficiente para formar una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase; y

b. separar la tercera fase de la fase orgánica.

10 Un experto normal en la técnica entenderá cómo determinar el periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción. El periodo de tiempo es dependiente de las sustancias reaccionantes, la mezcla de productos deseados, las condiciones de la reacción, etc., y como tal se determinará por el experto en la técnica a través de experimentación de rutina.

15 La cantidad eficaz de alcohol presente para formar una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase puede variar, por ejemplo, de 1,1 a 1,5 veces la cantidad estequiométrica necesaria para que la reacción se complete. Cuando la reacción no se completa, como por ejemplo cuando se consume solo 80-85% de la olefina perfluorada, se pueden usar cantidades menores de alcohol. La reacción puede no completarse y el alcohol puede estar presente en una cantidad estequiométrica, es decir, la cantidad de alcohol que se necesitaría para que la reacción se complete.

20 El alcohol puede estar presente en una cantidad suficiente para formar una tercera fase que comprende al menos 65% del catalizador de transferencia de fase. El alcohol puede estar presente en una cantidad suficiente para formar una tercera fase que comprende al menos 75% del catalizador de transferencia de fase, tal como al menos 85% o 90% del catalizador de transferencia de fase.

25 La tercera fase puede tener una densidad inferior a las densidades de la fase acuosa y de la fase orgánica. En esas realizaciones, la fase acuosa se puede formar en la parte superior de la fase orgánica, y la tercera fase se puede formar en la parte superior de la fase acuosa.

30 La separación de la tercera fase de la fase orgánica puede comprender la separación en un decantador continuo. La tercera fase y la fase acuosa se pueden separar de la fase orgánica en un decantador de dos fases. La fase acuosa y la tercera fase se pueden separar de la parte superior del decantador y la fase orgánica se puede separar de la parte inferior del decantador. Se puede usar un decantador trifásico para separar las tres fases. Cuando se usa un decantador trifásico, la tercera fase se puede separar de la parte superior del decantador, la fase acuosa se puede separar de la parte media del decantador, y la fase orgánica se puede separar de la parte inferior. Un experto normal en la técnica reconocerá que la colocación de las tomas para cada fase o fases combinadas depende del volumen del decantador, la relación volumétrica de las tres fases, los caudales de entrada y salida, las densidades de las tres fases, etc.

35 En al menos una realización de la presente descripción, la tercera fase se puede separar de la fase acuosa en un procedimiento separado.

De acuerdo con al menos una realización de la presente descripción, un procedimiento comprende:

40 a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase acuosa y una fase orgánica;

b. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción, en donde la cantidad adicional de alcohol forma una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase inicialmente presente.

45 La cantidad adicional de alcohol se puede añadir a la mezcla de productos de reacción después de que las sustancias reaccionantes se han terminado, ya sea por reacción hasta su finalización o poniendo fin a la reacción antes de que las sustancias reaccionantes se han agotado por completo. La cantidad adicional de alcohol puede estar presente antes de la que la reacción comience.

De acuerdo con al menos una realización de la presente descripción, un procedimiento comprende:

50 a. alimentar una corriente de sustancias reaccionantes que comprende una olefina perfluorada, un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, agua, y un catalizador de transferencia de fase a un reactor para producir una mezcla de productos de reacción;

b. transferir la mezcla de productos de reacción desde el reactor a un separador;

c. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción antes de que la mezcla de reacción entre en el separador, en donde la cantidad adicional de alcohol se añade en una cantidad suficiente para evitar la formación de una capa de emulsión durante la separación; y

5 d. separar una fase orgánica de la mezcla de productos de reacción a partir del resto de la mezcla de productos de reacción en un decantador continuo, en donde el resto de la mezcla de productos de reacción comprende una fase acuosa.

10 En al menos una realización, la fase orgánica comprende un azeótropo heterogéneo que comprende éteres fluorados y agua. El procedimiento puede comprender además el secado de la fase orgánica para separar el agua. La fase orgánica se puede secar destilando el azeótropo heterogéneo para separar el agua del producto de éteres fluorados. En al menos otra realización, la destilación del azeótropo heterogéneo comprende separar de una mezcla intermedia olefina perfluorada sin reaccionar y agua, seguido por la separación adicional de la mezcla intermedia en subproductos y éteres saturados en una segunda destilación.

La mezcla intermedia puede comprender menos de 0,1% en peso de olefina perfluorada. La mezcla intermedia puede comprender menos de 0,05% de olefina perfluorada, o menos de 0,01% de olefina perfluorada.

15 La mezcla intermedia puede comprender menos de 1% en peso de agua. La mezcla intermedia puede comprender menos de 50 ppm de agua. La mezcla intermedia puede comprender menos de 25 ppm de agua.

La cantidad adicional de alcohol añadida a la mezcla de productos puede ser aproximadamente 10% a aproximadamente 50% de la cantidad de alcohol presente en la corriente de sustancias reaccionantes.

20 El procedimiento puede comprender además separar el resto de la mezcla de productos de reacción para separar la tercera fase de la fase acuosa. El catalizador de transferencia de fase se puede recuperar de la tercera fase mediante cualquier método conocido en la técnica. El catalizador de transferencia de fase recuperado se puede reciclar añadiendo de nuevo el catalizador de transferencia de fase recuperado a la corriente de sustancias reaccionantes.

El procedimiento puede comprender.

25 a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase orgánica y una fase acuosa;

30 b. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción, en donde la cantidad adicional de alcohol forma una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase inicialmente presente;

c. separación de la tercera fase de la fase orgánica y la fase acuosa; y

d. recuperar de la tercera fase el catalizador de transferencia de fase.

35 Como se emplea en esta memoria, las expresiones “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene” o cualquier otra variación de las mismas se destinan a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a esos elementos solamente, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo, o aparato. Además, salvo que se indique expresamente lo contrario, “o” se refiere a una o inclusiva y no a una o exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de las siguientes: A es verdadero (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdadero (o presente), y tanto A como B son verdaderos (o presentes).

40

También, el uso de “un” o “una” se emplean para describir elementos y componentes descritos en esta memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar una idea general del alcance de la invención. Esta descripción se debe leer para incluir uno o al menos uno y el singular incluye también el plural a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

45 Los números de grupo correspondientes a columnas de la Tabla Periódica de los elementos utilizan la convención “Nueva Notación” como se ve en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000-2001).

50 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en esta memoria tienen el mismo significado que el que se entiende normalmente por un experto normal en la técnica a la que pertenece la invención. Aunque en la práctica o pruebas de realizaciones de la presente invención se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta memoria, se describen a continuación métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente memoria, incluyendo definiciones, controlará. Además, los materiales, métodos, y ejemplos son ilustrativos solamente y no se pretende que sean limitativos. A menos que se especifique lo contrario, los porcentajes descritos en esta memoria se basan en peso.

## Ejemplos

Los conceptos descritos en esta memoria se describirán además en los ejemplos siguientes, que no limitan el alcance de la invención descrito en las reivindicaciones.

### Ejemplo 1

#### 5 Síntesis continua de éteres metil-perfluoroheptenílicos (MPHE) o éteres metil-perfluoropentenílicos (MPPE)

Un reactor Parr® 5100 con utilización de un recipiente Hasteloy® de 650 mL (2,5" de DI, con camisa exterior de aceite, volumen de trabajo de 590 mL) fue modificado en un reactor de tanque continuo agitado (CSTR) como se indica en la Figura 1. El tubo de inmersión de 1/4" de DE y el ensamble de válvula existentes se modificaron para incorporar un segundo tubo de inmersión interno concéntrico de 1/16" de DE. El tubo de inmersión interno terminaba cerca de la parte inferior del reactor y era ~2" más largo que el tubo de inmersión externo. El ensamble del eje agitador del CSTR se dotó de 2 hélices de cuatro paletas de 1.375" de diámetro para mezclar completamente. Una paleta se montó en la parte inferior del eje agitador (~1,5" desde la parte inferior del reactor), la segunda paleta se montó 3,5" más alta en el eje agitador (aproximadamente 3" desde la parte inferior de la cabeza del recipiente). Depósitos separados para perfluorohepteno (PFH) o perfluoropenteno (PFP) e hidróxido potásico (KOH) acuoso al 45% se conectaron con tubo de perfluoroalcoxilo (PFA) de 1/8" a través de bombas FMI® calibradas y se sondaron al puerto del ensamble de válvula para el tubo de inmersión externo: un depósito que contenía metanol con Aliquat® 336 disuelto al 4% o metanol acuoso al 60% (Aliquat® 336 disuelto al 2,5%) se conectó a la conexión del ensamble de válvula para el tubo de inmersión interno. Para añadir el metanol al CSTR se usaron bombas calibradas de Eldex Laboratories Inc y/o FMI®.

El CSTR se hizo funcionar lleno de líquido a altas velocidades de agitación (1000 rpm) para facilitar la reacción heterogénea. En una típica puesta en marcha del CSTR, el reactor se llenó parcialmente con PFH o PFP y después se calentó a la temperatura de operación deseada. Las bombas de KOH y metanol se pusieron en marcha e hicieron funcionar durante un periodo de tiempo dado antes de reiniciar la bomba de PFH/PFP. La estequiometría de reacción y los tiempos de residencia se controlaron después usando los ajustes de las bombas. Las reacciones fueron exotérmicas y el exceso de calor se eliminó inicialmente a través de un bucle interno de refrigeración por agua y después a través de la camisa exterior de aceite, una vez que se alcanzaron las condiciones de estado estacionario. Los contenidos del CSTR lleno de líquido salían continuamente a través de un puerto en la parte superior del reactor por medio de tubo de PFA de 1/8". El tubo se conectó en serie a través de válvulas de retención (172,35 kPa a 344,70 kPa), una carcasa de filtro de 60 µm, y un tubo en T para muestreo con válvula, antes de descargar en un decantador que funcionaba continuamente por gravedad. Algunos ejemplos de condiciones de reacción y resultados experimentales se compendian en la Tabla 1 (síntesis de MPHE) y la Tabla 2 (síntesis de MPPE). Se midieron las composiciones de reacción en estado estacionario usando cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas (GC/MS). Las composiciones se calcularon usando las señales de iones totales y no eran calibradas.

35

Tabla 1. Síntesis de MPHE

Ej.	PFH:KOH:MeOH (relaciones molares)	Temperatura (°C)	Tiempo de Residencia (min)	Conversión de PFH en estado estacionario (%)	Producto/éteres saturados en estado estacionario (%)	Aductos de metanol superiores en estado estacionario (%)
1	1:0,90:1,2	80	30	81,1	95,5/1,70	2,77
2	1:0,93:1,2	80	30	82,6	95,5/1,60	2,86
3	1:0,95:1,2	80	30	82,9	95,5/1,47	3,00
4	1:0,95:1,2	80	30	86,9	96,4/1,45	2,16
5	1:0,95:1,2*	80	30	83,0	95,9/1,41	2,67
6	1:0,95:1,5*	80	30	91,1	93,1/1,13	5,83

\*El metanol que contenía Aliquat® 336 se pre-diluyó al 60% con agua.

Tabla 2. Síntesis de MPPE

Ej.	PFP:KOH:MeOH (relaciones molares)	Temperatura (°C)	Tiempo de Residencia (min)	Conversión de PFP en estado estacionario (%)	Producto/éteres saturados en estado estacionario (%)	Aductos de metanol superiores en estado estacionario (%)
1	1:0,75:1,0*	60	30	76,6	92,2/6,53	1,23
2	1:1,0:0,75*	60	30	61,5	93,3/5,33	1,39
3	1:0,75:1,0*	60	30	69,5	92,7/5,64	1,69
4	1:0,75:1,0*	60	30	62,3	92,8/5,92	1,27
5	1:0,75:1,0*	70	30	81,4	90,8/6,97	2,19
6	1:0,15:1,0*	50	30	75,1	90,2/6,90	2,89

\*El metanol que contenía Aliquat® 336 se pre-diluyó al 60% con agua.

## Ejemplo 2

Separación de las fases acuosa y de producto no purificado y recuperación del catalizador de transferencia de fase usando decantadores continuos

- 5 La corriente de producto que sale del CSTR se separó en un decantador continuo en una fase orgánica en la parte inferior, que contenía el producto no purificado, y una fase orgánica en la parte superior. Se evaluaron dos decantadores continuos de diferentes tamaños como se indica en la Tabla 3; un decantador de vidrio de 1 L y un decantador de 1 galón (1 galón US = 3,785 L) que estaba fabricado de poli(etileno) de alta densidad. El decantador de poli(etileno) se diseñó con dos puertos laterales de manera que dos volúmenes diferentes de trabajo podían ser evaluados. El material del CSTR entraba en cada decantador a través de un tubo de inmersión de PFA desde la parte superior. Los tubos de inmersión terminaban bajo la superficie en el decantador en un punto 1 a 2 cm por debajo de la interfase acuosa-orgánica. El decantador de poli(etileno) también incorporaba un codo en ángulo recto en el extremo del tubo de inmersión para minimizar el impulso vertical. La fase acuosa separada salía del decantador a través de un puerto lateral cerca de la parte superior mientras que la fase orgánica salía del decantador en la parte inferior. Se controlaron los volúmenes de fase relativos en los decantadores por la posición de la altura relativa del rebosadero de la fase orgánica con respecto al puerto de salida para la fase acuosa. Las fases orgánica y acuosa que salen del decantador se recogían en condiciones de estado estacionario en jarros separados de poli(etileno) de alta densidad de 1 galón (1 galón US = 3,785 L). La fase acuosa contenía principalmente sales de potasio (subproducto KF y KOH residual) más MeOH residual y catalizador de transferencia de fase. En condiciones de proceso en las que estaba presente un exceso de MeOH, ya sea en el CSTR o potencialmente añadido antes del decantador, se formó una pequeña tercera fase distinta en la parte superior de la fase acuosa en el decantador. La tercera fase se separó después y se recuperó de la fase acuosa y parecía contener una fracción significativa de Aliquat® 336.

Tabla 3. Operación del decantador continuo de MPHE y resultados

		Decantador		
		De vidrio, 1 L	De poli(etileno), 3,785 L	
Volumen de trabajo (mL)		750	1800	3000
Diámetro (cm)		5,75	15,0	
Caudales (mL/min)*	Fase orgánica Fase acuosa		12,2 7,8	
Velocidad vertical (cm/min)	Fase orgánica Fase acuosa	0,47 0,30	0,069 0,044	
Tiempo de residencia (min)	Fase orgánica Fase acuosa	33 46	98 77	159 136



		Decantador		
		De vidrio, 1 L	De poli(etileno), 3,785 L	
Densidad (g/mL a 23°C)	Fase orgánica Fase acuosa 3ª fase que contenía Aliquat® 336	1,60 1,29 1,08		
Residuo no volátil (peso/peso)	Fase orgánica	1,8%	520 ppm	250 ppm
Contenido de fase recuperada después de 3 horas más de duración (% v/v)	Acuosa de la orgánica	5	0,14	0,12
	Orgánica de la acuosa	2,4	0,21	0,18
3ª fase recuperada que contenía Aliquat® 336 respecto a la fase acuosa (% v/v)		1,3	2,3	3,4
*Estequiometría molar PFH/KOH/MeOH del reactor = 1:0,95:1,2.				

Se caracterizaron dos acumulaciones separadas de tercera fase recuperada y se compendian en la Tabla 4. La cuantificación mediante  $^1\text{H}$  NMR mostró que ambas muestras de tercera fase contenían Aliquat® 336, MPHE, metanol, y agua. Una cantidad de cada tercera fase se repartió también en agua y tolueno y el residuo no volátil en el agua se midió mediante secado gravimétrico. Se esperaba que sales inorgánicas, tales como fluoruro potásico, que no eran fácilmente distinguibles de Aliquat® 336 por RMN se repartieran en el agua aunque el Aliquat® se repartió en el tolueno. Además, las fracciones medidas de Aliquat® 336 de 25,7 y 31,0% se incluyeron en los volúmenes de la tercera fase que se recuperaron de los experimentos con decantador y parecieron converger con la concentración conocida en el CSTR. El Aliquat® 336 total calculado en la tercera fase de los experimentos con decantador de 750, 1800, y 3000 mL correspondía a 37 a 43%, 53 a 67%, y 93% a 105% del Aliquat® 336 en el CSTR, respectivamente. La mayoría del Aliquat® 336 se pudo aislar y recuperar en la tercera fase dado el tiempo suficiente para separarse las fases acuosa y tercera.

Tabla 4. Caracterización de muestras de la tercera fase

Componente	Técnica de Medida	Tercera Fase			
		Muestra 1		Muestra 2	
		% peso	% peso (normalizado)	% peso	% peso (normalizado)
Residuo no volátil (total)	Secado gravimétrico	68 ± 1		71 ± 1	
Agua	Karl Fisher	1 a 2		1 a 2	
Aliquat® 336	$^1\text{H}$ NMR		25,7		31,0
Metanol	$^1\text{H}$ NMR		5,9		4,9
Agua	$^1\text{H}$ NMR		4,1		3,1
MPHE	$^1\text{H}$ NMR		43,9		41,6
Residuo no volátil (extracto)	Secado gravimétrico		20,5 ± 1,5		19,3 ± 1,5

## Ejemplo 3

Separación de agua residual y metanol en la fase de MPHE no purificado, mediante destilación continua de azeótropos heterogéneos

La fase de producto MPHE no purificado que se aisló del decantador se bombeó a aproximadamente 5 a 6 mL/min, usando una bomba FMI®, directamente a un primer aparato de destilación continua. El aparato consistía en un destilador de 2 L y manta calefactora de 500 vatios, columnas en serie Oldershaw de 1" de DI de 10 y 20 platos, con

un adaptador para la adición de producto no purificado instalado entre las dos columnas. Las columnas y adaptadores fueron envueltos con camisa a vacío y plateados y la parte superior de la columna fue dotada de una cabeza de destilador de alta relación de reflujo (tipo Claisen) que incorporaba una válvula magnética de alimentación. La válvula se activaba por un solenoide, controlado por un temporizador digital de ciclo repetitivo (Ace Glass 6671-14). El puerto de alimentación de destilado se conectó a un receptor graduado de 500 mL. Un destilado de azeótropo heterogéneo (pe = 69 a 71°C) se aisló en cabeza de destilación, a una relación de reflujo controlada que variaba de 20:2 a 60:2 (s/s). El destilado se separó en el receptor en dos capas y era principalmente PFH con una pequeña fase de metanol acuoso (0,12% peso/peso) en la parte superior. El agua en la fase de metanol acuoso se midió por titulación de Karl Fisher al 25%. El MPHE intermedio no purificado (pe = 114 a 115°C) que se recogía en el destilador contenía menos de 0,01% de PFH residual (según GC/MS), y menos de 25 ppm de agua (Karl Fisher). El MPHE intermedio no purificado se bombeó después desde el destilador a un segundo aparato de destilación continua similar en donde se separó adicionalmente, en cabeza de destilación, de éter saturado y subproductos de aductos superiores de metanol.

#### Ejemplo 4

15 Separación de agua residual y metanol en la fase de MPPE no purificado, mediante destilación continua de azeótropos heterogéneos

La fase de producto MPPE no purificado que se había aislado del decantador se bombeó a aproximadamente 5 a 6 mL/min, usando una bomba FMI ®, directamente al primer aparato de destilación continua como se describe en el ejemplo 3. Un destilado de azeótropo heterogéneo (pe ~24°C) se aisló en cabeza de destilación a una relación de reflujo controlada que varió de 20:2 a 60:2 (s/s). El destilado se separó en el receptor en dos capas y era principalmente PFP con una pequeña fase de metanol acuoso en la parte superior. El MPPE intermedio no purificado (pe = 75 a 76°C) que se recogía en el destilador contenía menos de 0,01% de PFP residual (mediante GC/MS) y menos de 25 ppm de agua (Karl Fisher). El MPPE intermedio no purificado se bombeó después desde el destilador a un segundo aparato similar de destilación continua en donde se separó adicionalmente, en cabeza de destilación, de éter saturado y subproductos de aductos superiores de metanol.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento que comprende:
  - a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase acuosa y una fase orgánica, en donde el alcohol está presente en una cantidad eficaz suficiente para formar una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase; y
  - b. separar la tercera fase de la fase orgánica.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la olefina perfluorada es perfluoro-3-hepteno, perfluoro-2-hepteno, perfluoro-2-hexeno, perfluoro-3-hexeno, perfluoro-2-penteno, o perfluoro-2-octeno.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador de transferencia de fase se selecciona de sales onio y sus derivados y mezclas.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde dicho catalizador de transferencia de fase es cloruro de metiltrioctilamonio y cloruro de metiltridecilamonio.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho alcohol se selecciona de metanol y etanol.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento es un procedimiento continuo.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde la separación de la tercera fase de la fase orgánica comprende la separación de la tercera fase de la fase orgánica en un decantador continuo.
8. Un procedimiento que comprende:
  - a. poner en contacto una olefina perfluorada con un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, y agua en presencia de un catalizador de transferencia de fase durante un periodo de tiempo para producir una mezcla de productos de reacción que se separa en una fase acuosa y una fase orgánica;
  - b. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción, en donde la cantidad adicional de alcohol forma una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase inicialmente presente.
9. Un procedimiento continuo que comprende:
  - a. alimentar una corriente de sustancias reaccionantes que comprende una olefina perfluorada, un alcohol, un hidróxido de metal alcalino, agua, y un catalizador de transferencia de fase a un reactor para producir una mezcla de productos de reacción;
  - b. transferir la mezcla de productos de reacción desde el reactor a un separador;
  - c. añadir una cantidad adicional de alcohol a la mezcla de productos de reacción antes de que la mezcla de reacción entre en el separador, en donde la cantidad adicional de alcohol se añade en una cantidad suficiente para evitar la formación de una capa de emulsión durante la separación; y
  - d. separar una fase orgánica de la mezcla de productos de reacción a partir del resto de la mezcla de productos de reacción en un decantador continuo, en donde el resto de la mezcla de productos de reacción comprende una fase acuosa.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde la fase orgánica comprende un azeótropo heterogéneo que comprende éteres fluorados y agua, y el procedimiento comprende además el secado de la fase orgánica mediante destilación del azeótropo heterogéneo para separar el agua.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde la destilación del azeótropo heterogéneo comprende la separación de olefina perfluorada y agua a partir de una mezcla intermedia en un primer aparato de destilación continua, y la separación adicional de la mezcla intermedia en subproductos y éteres saturados en un segundo aparato de destilación continua.
12. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde la cantidad adicional de alcohol añadido a la mezcla de productos de reacción se añade en una cantidad suficiente para formar una tercera fase que comprende al menos 50% del catalizador de transferencia de fase de la corriente de sustancias reaccionantes.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el resto de la mezcla de productos de reacción que se separa de la fase orgánica comprende además la tercera fase.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, que comprende además separar la fase acuosa de la tercera fase.

15. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde el catalizador de transferencia de fase se selecciona de sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario.