(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 584 311**

(51) Int. CI.:

C07C 17/354 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2010 E 10727102 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2440509**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación del hexafluoropropano**

(30) Prioridad:

12.06.2009 FR 0953941

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DEVIC, MICHEL;
DOUCET, NICOLAS;
WENDLINGER, LAURENT y
CAVALLINI, GÉRALDINE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación del hexafluoropropano

La presente invención se relaciona con un procedimiento de fabricación del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano por hidrogenación del hexafluoropropeno.

El documento de Knunyants et al., Journal of the USSR Academy of Sciences, Chemistry Department, «reactions of fluoro-olefins», report 13, "catalytic hydrogénation of perfluoro-olefins", 1960, describe la hidrogenación sensiblemente cuantitativa del hexafluoropropeno (HFP) en un catalizador a base de paladio soportado en alúmina, la temperatura que pasa de 20℃ a 50℃, siendo mantenida a con este valor.

El 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano es útil para la fabricación del 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.

Los ensayos del arte anterior precitado se han afectado a escala de laboratorio y en los documentos no dicen nada sobre la duración de vida de estos catalizadores.

La reacción de hidrogenación tal como se describe precedentemente es fuertemente exotérmica y plantea problemas a escala industrial. Esta fuerte exotermicidad es nefasta para la duración de vida del catalizador.

La presencia de un compuesto, además como los reactivos, en el flujo de la reacción pueden igualmente ser el origen de una desactivación rápida del catalizador.

Por otro lado, el documento EP 1916232 propone una reacción de hidrogenación en etapas múltiples y un compuesto olefínico para obtener una conversión y una selectividad elevada. El ejemplo 1 describe la reacción de hidrogenación escalonada del hexafluoropropeno en presencia de un catalizador soportado sobre carbono en cuatro reactores con una temperatura de flujo gaseoso a la salida del primer reactor de 66℃, una temperatura de 104℃ a la salida del segu ndo reactor (para una conversión de 40%), una temperatura de 173℃ a la salida del tercero, una t emperatura de 100℃ a la salida del cuarto. Se han previsto etapas de reenfriamiento entre los reactores con una temperatura del primer baño de 55℃ y la del segundo baño de 111 ℃.

El procedimiento tal como se describe en el documento EP 1916232 es costoso en la inversión y además, su utilización no es fácil.

El procedimiento, según la presente invención, permite dominar la exotermicidad de la reacción de hidrogenación guardando una muy buena conversión y selectividad y/o reducir la desactivación del catalizador.

El procedimiento según la presente invención se caracteriza porque (i) se hace reaccionar en fase gaseosa el hexafluoropropeno con el hidrógeno en cantidad sobreestequiométrica a una temperatura comprendida entre 50 y 200℃, preferiblemente comprendida entre 80 y 120℃, en presencia de un catalizador de hidrogenación; (ii) se recicla una parte del efluente gaseoso proveniente del reactor que comprende 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), hidrógeno que no reacciona y eventualmente hexafluoropropeno que no reacciona, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) y 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb) y (iii) se recupera el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano de otra parte del efluente gaseoso proveniente del reactor eventualmente después de una etapa de purificación.

Preferiblemente, la temperatura a la entrada del reactor está comprendida entre 30 y 100℃, ventajosamente comprendida entre 40 y 80℃.

El flujo gaseoso comprende el circuito de reciclaje y los reactivos que pueden ser precalentados antes de la introducción en el reactor.

El procedimiento según la presente invención es preferiblemente utilizado con una relación molar hidrógeno/HFP comprendida entre 1 y 50, ventajosamente comprendida entre 2 y 15.

El tiempo de contacto, que se define como la relación de volumen del lecho catalítico sobre el flujo de volumen del flujo total en las condiciones normales de temperatura y de presión, está preferiblemente comprendido entre 0,1s y 20s y ventajosamente comprendido entre 0,5 y 5s.

La reacción de hidrogenación, según la presente invención, es utilizada preferiblemente a una presión absoluta comprendida entre 0,5 y 20 bar y ventajosamente comprendida entre 1 y 5 bar.

El efluente gaseoso a la salida del reactor comprende preferiblemente aproximadamente 2 a 99% en volumen de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 0,2 a 98% en volumen de hidrógeno, 0 a 10% de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno, de 0 a 5% de 1,1,1,2,3 pentafluoropropano y de 0 1 % de 1,1,1,2-tetrafluoropropano.

Ventajosamente, el efluente gaseoso a la salida del reactor comprende de 50 a 98% en volumen de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 2 a 50% en volumen de hidrógeno, 0 a 0,1% de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropeno, de 0 a 1% de 1,1,1,2,3 pentafluoropropano y de 0 a 0,5% de 1,1,1,2-tetrafluoropropano.

Según el procedimiento de la invención se utiliza, preferiblemente un reactor adiabático.

La parte del efluente gaseoso reciclada al reactor representa, preferiblemente al menos 90% en volumen de la totalidad del efluente a la salida del reactor, ventajosamente al menos 93% en volumen. De manera particularmente preferida, la parte de efluente reciclada al reactor representa entre 94 y 98% en volumen del efluente total a la salida del reactor.

Como catalizador, se pueden citar particularmente citar aquellos con base en un metal del grupo VIII o renio. El catalizador puede ser soportado, por ejemplo sobre carbono, aluminio, fluoruro de aluminio, etc., o puede no ser soportado, como el níquel Raney. Como metal, se puede utilizar platino o paladio, en particular paladio, ventajosamente soportado sobre carbono o aluminio. Se puede también asociar este metal con otro metal como plata, cobre, oro, teluro, zinc, cromo, molibdeno o talio. Preferiblemente, el catalizador comprende paladio eventualmente soportado.

El catalizador particularmente preferido según la presente invención es un catalizador que contiene paladio soportado sobre aluminio. La cantidad de paladio en el catalizador está comprendida preferiblemente entre 0,05 y 10% en peso y ventajosamente entre 0,1 y 5%.

La superficie específica del catalizador es preferiblemente superior a 4 m^2/g y de aluminio utilizado en tanto que el soporte catalítico se presenta ventajosamente bajo la forma polimórfica α.

La solicitante ha resaltado de manera sorprendente que la reactividad del 1,1,1,2,3 pentafluoropropano en las condiciones de hidrogenación de la presente invención es muy baja. El procedimiento según la presente invención permite alcanzar una conversión de HFP superior a 99%, incluso 99.5% y aún superior a 99,8% y una selectividad en HFC-236ea superior a 99%, incluso 99,5% e incluso superior a 99,8%. Además, estos comportamientos son estables en el tiempo.

Parte experimental

Ejemplo 1

Se utiliza un reactor tubular en acero inoxidable de diámetro interno 2,1 cm y longitud 120 cm que contiene 479 g, ya sea 330 cm^3 de catalizador bajo forma de un lecho fijo. El catalizador contiene 0,2% en peso de paladio soportado sobre alúmina α.

Durante la duración de la reacción, se inyecta en continuo 1,05 mol/h de hidrógeno y 0,7 mol/h de hexafluoropropeno y el flujo en el seno del circuito del reciclaje es de 0,480 Nm^3/h (que representa una tasa de reciclaje de 95,3% en volumen).

La presión es de 2 bar absolutos. La relación molar hidrógeno/HFP a la entrada del reactor es de 11,6 y la temperatura a la entrada del reactor es de 31℃ y l a temperatura máxima alcanzada en el transcurso de la reacción es de 121℃. El tiempo de contacto es de 2 ,28 s.

Se obtiene una conversión de 100% en HFP, una selectividad de 99,39% en HFC-236ea, de 0,53% en HFC-245eb y de 0,07% en HFC-254eb.

Durante 118 h de funcionamiento no se ha observado ninguna desactivación.

Ejemplo 2

Se opera como en el ejemplo 1 salvo que la temperatura a la entrada al reactor es de 81℃ y la temperat ura máxima alcanzada en el transcurso de la reacción es de 157,8℃.

Se obtiene una conversión de 100% en HFP, una selectividad de 98,6% en HFC-236ea, de 1,26% en HFC-245eb y de 0,12% en HFC-254eb.

Ejemplo 3

Se utiliza un reactor tubular en acero inoxidable de diámetro interno 2,1 cm y longitud 120 cm que contiene 479 g, es decir 330 cm^3 de catalizador bajo forma de un lecho fijo. El catalizador contiene 0,2% en peso de paladio soportado sobre aluminio α.

Durante la duración de la reacción, se inyecta en continuo 0,84 mol/h de hidrógeno y 0,7 mol/h de hexafluoropropeno y el flujo en el seno del circuito de reciclajes es de 0,480 Nm^3/h (que representa una tasa de reciclaje de 96,2% en volumen).

La presión es de 2 bar absolutos. La relación molar hidrógeno/HFP a la entrada del reactor es de 6 y la temperatura a la entrada del reactor es de 46,7℃ y la temperatura máxima alcanzada en el transcurso de la reacción es de 121,4℃. El tiempo de contacto es de 2,31 s.

Se obtiene una conversión de 100% en HFP, una selectividad de 99,34% en HFC-236ea, de 0,60% en HFC-245eb y de 0,04% en HFC-254eb.

Ejemplo 4

Se opera como en el ejemplo 3 salvo que se inyectan en continuo 1,4 mol/h de hidrógeno y el flujo del circuito de reciclaje es de 93,9%. La relación molar hidrógeno/HFP a la entrada del reactor es de 17 y la temperatura a la entrada del reactor es de 45,8℃ y la temperatura máxima alcanzada en el transcurso de la reacción es de 134,3℃.

Se obtiene una conversión de 100% en HFP, una selectividad de 99,54% en HFC-236ea, de 0,39% en HFC-245eb y de 0,03% en HFC-254eb.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano caracterizado porque (i) se hace reaccionar en fase gaseosa hexafluoropropeno con hidrógeno en cantidad sobreestequiométrica a una temperatura comprendida entre 50 y 200℃, en presen cia de un catalizador de hidrogenación; (ii) se recicla una parte del efluente gaseoso proveniente del reactor que comprende 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, de hidrógeno que no reacciona y (iii) se recupera el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano de la otra parte del efluente gaseoso proveniente del reactor eventualmente después de una etapa de purificación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la parte del efluente gaseoso reciclado representa al menos 90%, preferiblemente entre 94 y 98 % en volumen de la totalidad del efluente a la salida del reactor.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque el efluente gaseoso a la salida del reactor comprende de 2 a 99% en volumen de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 0,2 a 98% en volumen de hidrógeno, de 0 a 10% en volumen de hexafluoropropeno, de 0 a 1% de 1,1,1,2-tetrafluoropropano y 0 a 5% de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el catalizador comprende paladio, eventualmente soportado.

5. Procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado porque el soporte es a base de aluminio.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la relación molar hidrógeno/hexafluoropropeno está comprendida entre 1 y 50, preferiblemente comprendida entre 2 y 15.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque el tiempo de contacto está comprendido entre 0,1s y 20 s y preferiblemente comprendido entre 0,5 y 5 s.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la reacción de hidrogenación es utilizada a una presión comprendida entre 0,5 y 20 bar absolutos y preferiblemente comprendido entre 1 y 5 bar absolutos.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la reacción de hidrogenación se utiliza en continuo.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la temperatura de reacción de la etapa (i) está comprendida entre 80 y 120℃.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque se recicla el hexafluoropropeno que no reacciona, el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y el 1,1,1,2-tetrafluoropropano.