

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 702**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 21/18</b>	(2006.01)
<b>C07C 17/25</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/26</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/86</b>	(2006.01)
<b>B01J 21/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2009 PCT/IB2009/005089**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009 WO09118628**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2009 E 09724425 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2271606**

54 Título: **Procedimiento para la preparación del 1, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropeno-1**

30 Prioridad:

**28.03.2008 FR 0801726**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.04.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEVIC, MICHEL y  
WENDLINGER, LAURENT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 609 702 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

Procedimiento para la preparación del 1, 2, 3, 3, 3-pentafluoropropeno-1

Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos fluorados, particularmente el compuesto fluorado 1225ye.

Fondo tecnológico

10 Los hidrofluorocarbonos (HFC) y en particular los hidrofluoropropenos son compuestos conocidos por sus propiedades refrigerantes y como fluidos caloportadores, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes infladores, dieléctricos gaseosos, medio para polimerización de monómeros, soportes fluidos, agentes abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y de los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFOs no contienen cloro y por lo tanto no plantean problemas para la capa de ozono.

15 La WO 2007/056194 describe la preparación de HFO por conversión de un compuesto de fórmula (I)  $CF_3CHXCH_2X$  en un compuesto de fórmula (II)  $CF_3CZCHZ$ , fórmulas en las cuales X es independientemente Cl o F, y Z es independientemente H o F. La reacción tiene lugar en fase gaseosa, sobre un catalizador. Los catalizadores descritos en esta solicitud son catalizadores de, por ejemplo  $FeCl_3$ , oxifluoruro de cromo, Ni (que incluyen los enrejados de malla de Ni),  $NiCl_2$ ,  $CrF_3$ , y sus mezclas. Otros catalizadores descritos son los catalizadores soportados sobre carbono, los catalizadores a base de antimonio, catalizadores a base de aluminio (tal como  $AlF_3$  y  $Al_2O_3$ ), paladio, platino, rodio y rutenio. Un modo de realización preferido es la preparación de 1234yf por deshidrohalogenación de 245eb, particularmente sobre un catalizador a base de níquel, carbono o una combinación de los mismos. La temperatura indicada como apropiada está comprendida entre  $450^\circ C$  y  $600^\circ C$

20 El documento WO 2007/056128 describe la reacción de deshidrohalogenación de compuestos de fórmula (I)  $CF_3CF_nCH_mX_{a-m}$  en un compuesto de fórmula (II)  $CF_3CZ=CHZ$ . Esta reacción es particularmente conducida en presencia de un agente reductor, el hidrógeno.

25 Igualmente se conoce en las reacciones de deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC 236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno(1225ye).

30 El documento US-P-5396000 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrohalogenación catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno(1225ye), seguido de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. La deshidrohalogenación de 236ea en 1225ye se efectúa en fase gaseosa, sobre un catalizador a base de alúmina fluorada. La selectividad en 1225ye no está indicada.

La solicitud internacional WO 94/27940 describe la preparación de 1225ye a partir de 236ea en fase vapor en presencia de un catalizador escogido del grupo de fluoruros de aluminio o metal soportado sobre fluoruro de aluminio, la selección del metal que puede ser el cromo. El 1225ye se utiliza para la preparación de 245eb. Sin embargo, en la reacción de deshidrofluoración, ningún otro catalizador se menciona en esta referencia.

35 La solicitud internacional WO 2007/117391 describe la preparación de 1225ye y 1234yf. Una mezcla de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb) se pone en presencia de un catalizador (tal como metal sobre alúmina fluorada, óxidos, óxidos de cromo trifluoruro de  $Cr^{III}$ , carbón activado). No se da ninguna información con respecto al resultado esperado según los catalizadores seleccionados (conversión, selectividad, o rendimiento). La deshidrofluoración se emplea bajo nitrógeno.

40 La solicitud internacional WO 2008/030444 se relaciona con otro producto de partida (le 236cb y no 236ea). El 236cb no presenta problemas de la selectividad. El hidrógeno no eliminado que viene de la etapa precedente, puede encontrarse introducido pero el hidrógeno no interviene en la reacción.

45 La solicitud internacional WO 2008/030440 se relaciona con la preparación de  $CH_2 = CF-CF_3$  por adición de hidrógeno a  $CHF = CF-CF_3$  (1225yf) en presencia de un catalizador de hidrogenación, para preparar  $CH_2F-CHF-CF_3$  seguido de deshidrohalogenación del producto obtenido, en fase de vapor, en presencia de un catalizador (tal como fluoruros de aluminio, metales sobrefluorados de aluminio, óxidos, fluoruros u oxifluoruros de magnesio o zinc u óxidos de cromo o compuestos metálicos soportados sobre carbono), para producir  $CH_2 = CF-CF_3$ . El 1225ye es el producto de partida, no está descrita la deshidrofluoración a partir de 236ea.

50 La solicitud internacional EP 974,571 describe un procedimiento de deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa) para la preparación de cis/trans 1,3,3,3 tetrafluoro-1-propeno (1234ze) en presencia un catalizador a base de cromo que puede ser un catalizador mixto a base de cromo y de níquel sobre un soporte de

aluminio tal como el fluoruro de aluminio. Se trata de deshidrofluoración de otros productos (245fa), no interviene ningún problema de selectividad.

5 El documento US-P-5679875 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrohalogenación catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (1225ye), seguido de una hidrogenación para producir el compuesto buscado. Las reacciones se efectúan en fase gaseosa. El catalizador de deshidrohalogenación es el óxido u oxifluoruro de cromo III, o de carbono. El oxígeno puede ser añadido en corriente de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano para mantener la actividad catalítica, así como la selectividad, en el curso del tiempo. Las selectividades son elevadas, pero la conversión no es siempre muy elevada y no es necesariamente constante en el tiempo.

10 Existe por lo tanto una necesidad de un procedimiento de preparación de fluoroolefinas, y esto con una selectividad elevada para una conversión elevada y para el rendimiento elevado. Este procedimiento deberá también ventajosamente permitir una estabilidad en el tiempo, particularmente en término de selectividad. Esta necesidad es particularmente cierta para las reacciones de preparación de 1225ye a partir de 236ea.

Resumen de la invención

15 - La invención provee por lo tanto un procedimiento de deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en 1,2,3,3,3-pentafluoropropano-1, en presencia de hidrógeno y en el cual el catalizador de deshidrofluoración es un catalizador mixto a base de cromo y de níquel sobre un soporte de base de aluminio.

Según los modos de realización:

20 - La reacción se emplea en fase gaseosa con una relación molar  $H_2/1,1,1,2,3,3\text{-hexafluoropropano}$  comprendida entre 0,3 y 30.

- La reacción se emplea en fase gaseosa con una relación molar  $H_2/1,1,1,2,3,3\text{-hexafluoropropano}$  comprendida entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.

- El procedimiento se emplea en presencia de un catalizador de deshidrofluoración.

- El procedimiento se emplea a una temperatura comprendida entre 150°C y 500°C, preferiblemente entre 300 y 400°C.

25 - El procedimiento se emplea con un tiempo de contacto comprendido entre 0,1 y 100 segundos, preferiblemente entre 1 y 50 segundos y ventajosamente entre 5 y 40 segundos.

Descripción detallada de los modos de realización

30 La invención se basa en el descubrimiento de que la reacción de deshidrofluoración, cuando se emplea en presencia de hidrógeno, ofrece una selectividad elevada en el producto buscado, y esto de manera estable en el tiempo, tanto a nivel de conversión como de selectividad.

35 El producto de partida es el  $CF_3\text{-CHF-CHF}_2$  (F236ea). En este caso, la eliminación de HF puede conducir a dos productos, el primero que es el producto buscado  $CF_3\text{-CF=CHF}$  (1225ye), mientras que el producto no buscado corresponde a la fórmula  $CF_3\text{-CH=CF}_2$  (1225zc), según el flúor que es eliminado. Hay un problema de selectividad durante la eliminación de HF de la molécula de partida. Un problema tal de selectividad no se plantea si el producto de partida no presenta flúor en el carbono terminal destinado a llevar el doble enlace.

La selectividad hacia el producto buscado es muy elevada, superior a 90%, preferiblemente superior a 95% e incluso ventajosamente superior o igual a 98%.

La conversión es así muy elevada. Particularmente la conversión permanece elevada en el tiempo.

40 La productividad obtenida con el procedimiento según la invención es elevada, y ventajosamente permanece estable en el tiempo.

En general, el hidrógeno se inyecta con la carga de partida, por ejemplo en continuo o de manera alternada. La relación molar  $H_2/\text{carga de partida}$  puede variar en grandes medidas, particularmente entre 0,3 y 30, particularmente entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.

45 El empleo de la reacción de deshidrofluoración en presencia de hidrógeno permite por lo tanto una selectividad elevada, y ventajosamente una conversión elevada, estable en el tiempo. La presencia de hidrógeno permite también reducir la producción de pesados en el curso de la reacción.

Por otro lado, en el caso de la producción del compuesto 1225ye, la relación entre los isómeros Z y E, Z/E, está en general comprendida entre 5 y 10, preferiblemente entre 6 y 8. La reacción de deshidrofluoración se emplea con un catalizador de deshidrofluoración particular, cuya utilización en la reacción de deshidrofluoración selectiva no se describe en el estado de la técnica.

5 Este catalizador es mixto, conteniendo a la vez cromo y níquel. La relación molar Cr:Ni, con respecto al elemento metálico, está generalmente comprendida entre 0,5 y 5, por ejemplo entre 0,7 y 2, particularmente cercana a 1. El catalizador puede contener en peso de 0,5 a 20% de cromo y del 0,5 a 20% de níquel y, preferiblemente, entre 2 y 10% de cada uno de los metales.

10 El metal puede estar presente bajo forma metálica o en forma de derivados, particularmente óxido, halogenuro u oxihalogenuro, siendo obtenidos estos derivados, particularmente halogenuro y oxihalogenuro, por activación del metal catalítico. La activación del metal se prefiere aunque no sea necesaria,.

El soporte es a base de aluminio, se pueden citar varios soportes posibles como alúmina, alúmina activada o los derivados de aluminio. Estos derivados de aluminio son particularmente halogenuros u oxihalogenuros de aluminio, descritos por ejemplo en US-P-4902838, u obtenidos por el procedimiento de activación descrito más adelante.

15 El catalizador puede comprender cromo o níquel bajo una forma no activada o bajo forma activada, sobre un soporte que ha sufrido también la activación del metal o no.

20 El catalizador puede ser preparado a partir de alúmina (en general una alúmina llamada activada; esta alúmina activada es una alúmina con porosidad elevada, y es distinta de la alúmina que haya sufrido el tratamiento de activación del metal). En una primera etapa la alúmina se transforma en fluoruro de aluminio o en mezcla de fluoruro de aluminio y de alúmina, por fluoración con la ayuda de aire y de ácido fluorhídrico, la tasa de transformación de alúmina en fluoruro de aluminio depende esencialmente de la temperatura a la cual se efectúa la fluoración de la alúmina (en general entre 200°C y 450°C, preferible mente entre 250°C y 400°C). El soporte se impregna a continuación con la ayuda de soluciones acuosas de sales de cromo y de níquel con la ayuda de soluciones acuosas de ácido crómico, sal de níquel y metanol (que sirve como reductor para el cromo). Como sales de cromo y de níquel, se pueden emplear cloruros u otras sales tales como, por ejemplo, oxalatos, formiatos, acetatos, nitratos y sulfatos o bicromato de níquel por lo que siempre estas sales son solubles en la cantidad de agua susceptible de ser absorbida por el soporte. El catalizador puede también ser preparado por impregnación directa de alúmina (que en general está activada) con la ayuda de soluciones de compuestos de cromo y de níquel más arriba mencionados. En este caso, la transformación de al menos una parte (por ejemplo 70% o más) de la alúmina en fluoruro de aluminio u oxifluoruro de aluminio se efectúa durante la etapa de activación del metal del catalizador.

Las alúminas activadas susceptibles de ser utilizadas para la preparación del catalizador son productos bien conocidos, disponibles en el comercio. Son generalmente preparados por calcinación de hidratos de alúmina (hidróxidos de aluminio) a una temperatura comprendida entre 300°C y 800°C. Las alúminas (activadas o no) pueden tener contenidos importantes (hasta 1000 ppm) de sodio sin que esto perjudique los comportamientos catalíticos.

35 Preferiblemente, pero sin que esto sea necesario, el catalizador está condicionado o activado, es decir transformado en constituyentes activos y estables (a las condiciones de reacción) por una operación previa llamada de activación. Este tratamiento puede ser realizado sea "in situ" (en el reactor de deshidrofluoración) o bien en un equipo adecuado concebido para resistir las condiciones de activación.

Esta etapa de activación comprende en general las siguientes etapas:

40 - Una etapa de secado. Esta etapa de secado se efectúa a alta temperatura (250°C a 450°C, preferiblemen te 300°C a 350°C) en general bajo corriente de nitrógeno o d e aire. Esta etapa puede ser eventualmente precedida en un primer tiempo y una primera etapa de secado a baja temperatura (100°C a 150°C, preferiblemente 110°C a 120°C) en presencia de aire o de nitrógeno. La duración de la etapa de secado puede estar comprendida entre 1 y 50 horas.

45 - Una etapa de fluoración. Esta etapa de fluoración se emplea a baja temperatura (180°C a 350°C) por me dio de una mezcla de ácido fluorhídrico y de nitrógeno, controlando el contenido en HF de manera que la temperatura no sobrepase los 350°C. La duración de la etapa de flu oración puede estar comprendida entre 1 y 50 horas.

- Eventualmente una etapa de terminación bajo corriente de ácido fluorhídrico puro o diluido por el nitrógeno a una temperatura puede llegar hasta 450°C. La duración d e la etapa de terminación puede estar compuesta entre 1 y 15 horas.

50 Durante esta operación, los precursores catalíticos (por ejemplo halogenuros de níquel y de cromo, cromato o bicromato de níquel, óxido de cromo) son transformados en fluoruros y/o oxifluoruros correspondientes, lo que implica

una liberación de agua y/o ácido clorhídrico. El análisis químico de los elementos (cromo, níquel, flúor, aluminio, oxígeno), después de esta activación, permitió verificar la composición mineral del catalizador.

Un tal catalizador se describe en EP-A-486333, en particular página 3, líneas 11-48, ejemplos 1A, 2A y 4A pasajes a los cuales se remite.

5 La reacción de deshidrofluoración se emplea en general en fase gaseosa.

El catalizador puede estar presente bajo cualquier forma apropiada, por ejemplo en forma de lecho fijo o fluidizado, de preferencia en lecho fijo. La dirección de flujo puede ser de alto a bajo o de bajo a alto.

La temperatura puede estar comprendida entre 150°C y 600°C, preferiblemente entre 300 y 500°C y ventajosamente entre 300 y 450°C, particularmente entre 300 y 400° C.

10 La presión puede ser atmosférica o inferior o superior a esta presión atmosférica.

Los tiempos de contacto (relación entre el volumen de catalizador y el flujo total de la carga) está en general comprendida entre 0,1 y 100 segundos, preferiblemente entre 1 y 50 segundos, y ventajosamente entre 5 y 40 segundos.

Un gas diluyente (nitrógeno, helio o argón) puede ser utilizado en la reacción.

15 La reacción se emplea en un reactor dedicado a las reacciones que implican halógenos. Tales reactores son conocidos del experto en la técnica, y pueden comprender revestimientos interiores a base por ejemplo de Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor puede también comprender medios de intercambio de calor, si necesita.

La alimentación en reactivos puede hacerse en general en continua, o puede ser escalonada en caso dado.

20 El producto final de la reacción se separa de manera clásica, y los reactivos que no hayan reaccionado son ventajosamente reciclados en el procedimiento. Se recordará que:

- La tasa de conversión es el % del producto de partida que haya reaccionado (número de moles del producto de partida que hayan reaccionado/número de moles de producto de partida introducido);

- La selectividad en el producto buscado es la relación del número de moles de producto buscado formado/número de mol de producto de partida que haya reaccionado;

25 - El rendimiento en producto buscado es la relación número de moles de producto buscado formado/número de moles de producto de partida introducido, el rendimiento en producto buscado puede aún ser definido como el producto de la conversión y de la selectividad.

- El tiempo de contacto es el inverso de la velocidad espacial (VVH) (o GHSV en lengua inglesa).

30 - La velocidad espacial es la relación entre el flujo en volumen total sobre el volumen del lecho catalítico, en las condiciones normales de temperatura y de presión.

- La productividad se expresa en masa de producto buscado obtenido por unidad de tiempo y por unidad de catalizador (masa o volumen); esta productividad está unida al tiempo de contacto.

## EJEMPLOS

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

35 **Ejemplo 1.** Preparación del catalizador.

El catalizador utilizado es un catalizador Ni-Cr/AlF<sub>3</sub> preparado como sigue.

En un evaporador rotativo se colocan 343 g de un soporte obtenido en una etapa precedente por fluoración de alúmina GRACE HSA en lecho fijo a 280°C con la ayuda de aire y ácido fluorhídrico (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en el aire). La alúmina GRACE HSA de partida presenta las características fisicoquímicas siguientes:

40 - Forma : bolas de 0,5-2 mm de diámetro

- superficie BET : 220 m<sup>2</sup>/g

- volumen poroso : 1, 3 cm<sup>3</sup>/g

## ES 2 609 702 T3

Se preparan por otro lado dos soluciones acuosas separadas:

(a) solución crómica adicionada de cloruro de níquel que contiene:

- anhídrido crómico	55 g
- cloruro de níquel hexahidratado	130 g
- agua	63 g

5 (b) solución metanólica que contiene:

- metanol	81 g
- agua	8 g

10 Estas dos soluciones se introducen simultáneamente a una temperatura de 40°C bajo presión atmosférica y en 2 horas aproximadamente, sobre el soporte en agitación. Después de una etapa de maduración bajo hidrógeno, el catalizador se seca bajo nitrógeno, luego bajo vacío a 65°C luego alrededor de 90°C durante 6 horas.

15 Se cargan 500 g de sólido impregnado en un reactor tubular en Inconel. El catalizador está inicialmente secado bajo purga de nitrógeno a baja temperatura luego hasta 320°C, a presión atmosférica. Fluorado a continuación en presencia de una mezcla ácido fluorhídrico/nitrógeno (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en el nitrógeno) a 320°C luego hasta 390°C. La alimentación de HF es entonces cortada. La purga con el nitrógeno se mantiene durante 15 minutos a 390°C y luego el catalizador se enfría hasta 60°C bajo purga de nitrógeno.

Las características del catalizador después de la activación son las siguientes:

- superficie BET : 40 m<sup>2</sup>/g
- volumen poroso : 0,4 cm<sup>3</sup>/g
- composición química ponderal:

20

- Al	: 25 %
- F	: 58 %
- Cr	: 5,3 %
- Ni	: 6,4 %

25 **Ejemplo 2.** Deshidrofluoración de 236ea en 1225ye.

Se utiliza un reactor de un volumen de 50 cm<sup>3</sup> y 2,1 cm de diámetro que contiene 20 g de catalizador bajo la forma de un lecho fijo de una altura de 6,5 cm. La presión es de 1 bar.

Los reactivos son mezclados con el hidrógeno e inyectados en el reactor previamente calentado a la temperatura de reacción.

30 Se obtienen entonces los resultados siguientes (RM significa relación molar).

Temp.	Tiempos contacto	RM H <sub>2</sub> /236ea	Conversión	Selectividad 1225ye	productividad 1225ye catalizador	Kg/h/m <sup>3</sup>
375°C	10,4 sec	2,14	50,1%	97,6%	319	

Al cabo de 100 horas de funcionamiento, los rendimientos permanecen constantes.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1, empleado en presencia de un catalizador de deshidrofluoración que es un catalizador mixto a base de cromo y níquel sobre un soporte a base de aluminio, en presencia de hidrógeno.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en la cual la reacción se utiliza en fase gaseosa con una relación molar  $H_2/1,1,1,2,3,3$ -hexafluoropropano comprendida entre 0,3 y 30.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en la cual la reacción se emplea en fase gaseosa con una relación molar  $H_2/1,1,1,2,3,3$ -hexafluoropropano comprendida entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, empleado a una temperatura comprendida entre 150°C y 500°C, preferiblemente entre 300 y 400°C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, empleado con un tiempo de contacto comprendido entre 0,1 y 100 segundos, preferiblemente entre 1 y 50 segundos y ventajosamente entre 5 y 40 segundos.