

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 635**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2010** **PCT/FR2010/050847**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.12.2010** **WO10139873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2010** **E 10727092 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017** **EP 2438034**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos fluorados olefínicos**

30 Prioridad:

04.06.2009 FR 0953701

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUILLET, DOMINIQUE y
DEVIC, MICHEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 635 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 de preparación de compuestos fluorados olefinicos

Campo de la Invención

La invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de compuestos fluorados olefinicos. Se refiere más particularmente a un procedimiento de preparación de hidrofluoropropenos.

Antecedentes tecnológicos

Los hidrofluorocarbonos (HFC) y en particular las hidrofluoroolefinas (HFO), tales como el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades refrigerantes y fluidos de transmisión de calor, extintoras, propulsoras, agentes espumantes, agentes soplantes, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o monómero, fluidos soportes, agentes para 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 HFO no contienen cloro y por lo tanto no suponen un problema para la capa de ozono.

El 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) es un intermedio de síntesis en la fabricación del 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf).

La mayoría de los procedimientos de fabricación de las hidrofluoroolefinas recurren a una reacción de deshidrohalogenación. Así, el documento WO 03/027051 describe un procedimiento de fabricación de fluoroolefinas de fórmula $\text{CF}_3\text{CY}=\text{CX}_n\text{H}_p$, en la que X e Y representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno elegido entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; n y p son números enteros y pueden tomar independientemente el valor cero, 1 ó 2 con la condición de que $(n + p) = 2$, que comprende la puesta en contacto de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{C}(\text{R}^1_a\text{R}^2_b)\text{C}(\text{R}^3_c\text{R}^4_d)$ donde R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno elegido entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo con la condición de que al menos uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 sea un átomo de halógeno y que al menos un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno estén situados en átomos de carbono adyacentes; a y b pueden tomar de forma independiente el valor cero, 1 ó 2 con la condición de que $(a + b) = 2$; c y d pueden tomar de forma independiente el valor cero, 1, 2 ó 3 con la condición de que $(c + d) = 3$, con al menos un hidróxido de metal alcalino en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

Este documento muestra en el ejemplo 2, que en ausencia de un catalizador de transferencia de fase, no hay reacción cuando el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se pone en contacto con una disolución acuosa del 50% en peso de hidróxido de potasio (KOH) durante 24 horas a temperatura ambiente y a presión.

Este documento sugiere además una temperatura de reacción comprendida entre -20°C y 80°C pero no recomienda el uso de los hidróxidos alcalinotérreos debido a su solubilidad limitada en el agua.

El documento WO 2008/075017 divulga un procedimiento de deshidrohalogenación que comprende la puesta en contacto de un hidro(halo)fluoroalcano con una base eventualmente en presencia de un disolvente. Muestra que en ausencia de un disolvente, el hidro(halo)fluoroalcano se puede enviar sobre la base en caliente o en estado fundido.

Este documento ilustra la reacción de deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) a 150°C en presencia de una disolución acuosa de 50% en peso de KOH. En ausencia de un catalizador de transferencia de fase, la conversión al cabo de 3 horas y media es de 57,8% y la selectividad en HFO-1225ye es de 52,4% (ensayo 1). En presencia de un catalizador de transferencia de fase, esta conversión se alcanza al cabo de 2,5 horas solamente y la selectividad está prácticamente inalterada (ensayo 4). Tal como se indica en la tabla 2 de este documento para aumentar la selectividad en HFO-1225ye, es necesario utilizar un disolvente orgánico.

El documento WO 2007/056194 describe la preparación del HFO-1234yf por deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) bien con una disolución acuosa de KOH o bien en fase gaseosa en presencia de un catalizador, principalmente un catalizador a base de níquel, de carbono o una combinación de éstos.

En el documento WO 2008/030440 se describe un modo de realización de deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por medio de una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso, no alcohólico en el que el HFC-245eb es parcialmente miscible.

El documento Knunyants *et al.*, *Journal of the USSR Academy of Sciences*, Chemistry Department, "Reactions of fluoro-olefins", report 13., "Catalytic hydrogenation of perfluoro-olefins", 1960, describe por separado diferentes reacciones químicas de los compuestos fluorados. Este documento describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) mediante el paso a través de una suspensión de KOH en polvo en el éter de dibutilo, para producir 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (HFO-1225ye) con un rendimiento de 60% solamente. Este documento describe también la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) mediante el paso en una suspensión de KOH en polvo en éter de dibutilo con un rendimiento de 70% solamente.

Los documentos US 3.499.048 y US 3.579.595 divulgan la preparación respectivamente del 1,1-dicloro-2,3,3-tetrafluoropropeno y 1-bromo- 1-cloro-2,3,3-trifluoropropeno mediante la puesta en contacto de los propanos correspondientes de partida con cal sodada sólida de baja humedad (2% de agua). Los rendimientos obtenidos son inferiores a la invención.

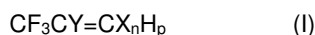
- 5 Finalmente, el artículo de Sianesi Dario *et al.* en *Annali Di Chimica, Societa Chimica Italiana*, Roma, IT, vol. 55 n° 8-9, 1 de enero de 1965, páginas 850-861 describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano por medio de KOH.

Las reacciones de deshidrofluoración tales como se han descrito anteriormente conducen, además del compuesto hidrofluoroolefínico deseado, a la formación de agua y de fluoruro de potasio. Por otra parte, la realización de dicha
10 reacción en continuo no es fácil a escala industrial ya que al menos se emplean tres fases (gaseosa, líquida y sólida) y la eliminación del fluoruro de potasio formado en cantidad estequiométrica supone un problema.

La presente invención proporciona un procedimiento de fabricación continuo o semicontinuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que permite remediar los inconvenientes anteriormente citados. La reacción empleada en el procedimiento es una reacción gas-sólido.

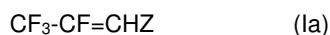
- 15 La presente invención tiene por lo tanto como objetivo un procedimiento continuo o semicontinuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que comprende (i) la puesta en contacto de al menos un compuesto que comprende de dos a seis átomos de carbono, al menos dos átomos de flúor y al menos un átomo de hidrógeno, con la condición de que al menos un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor estén situados en átomos de carbono adyacentes, con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio con una tasa de humedad comprendida entre 7 a 20% en peso
20 con coformación de fluoruro de calcio, subproducto valorizable.

El procedimiento según la presente invención proporciona preferentemente un compuesto (hidro)fluoroolefínico que comprende tres átomos de carbono, ventajosamente un compuesto (hidro)fluoroolefínico representado por la fórmula (I):



- 25 en la que Y representa un átomo de hidrógeno o de halógeno elegido entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo y X representa un átomo de halógeno elegido entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; n y p son números enteros y pueden tomar de forma independiente el valor cero, 1 ó 2 con la condición de que $(n + p) = 2$, poniendo en contacto un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CYRCR}'\text{X}_n\text{H}_p$, en la que X, Y, n y p tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno
30 cuando R' representa un átomo de flúor, con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio.

La presente invención conviene muy particularmente para la fabricación de un compuesto de fórmula (Ia):



- en la que Z representa un átomo de hidrógeno o flúor a partir de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{-CFRCHR}'\text{Z}$ en la que Z tiene el mismo significado que en la fórmula (Ia) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo
35 de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor.

Así, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se puede obtener por deshidrofluoración del 1,2,3,3,3-pentafluoropropano con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio y/o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno por deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio. El 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno puede estar en forma de isómero cis y/o trans.

- 40 La presente invención también se puede utilizar para la fabricación del 1,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrofluoración del 1,1,3,3,3-pentafluoropropano con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio.

En el procedimiento según la presente invención el reactivo sólido puede contener esencialmente hidróxido de calcio o puede comprender hidróxido de calcio mayoritariamente y otros hidróxidos metálicos como NaOH, KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

- 45 Ventajosamente se puede utilizar como reactivo sólido la cal sodada (soda lima), que es el hidróxido de calcio que contiene cierto porcentaje en peso de NaOH y de KOH.

El contenido de KOH en el reactivo sólido está comprendido preferentemente entre 0,1 y 5% en peso y ventajosamente está comprendido entre 2 y 4% en peso.

- 50 El contenido de NaOH en el reactivo sólido está comprendido preferentemente entre 0,1 y 5% en peso y ventajosamente está comprendido entre 1 y 3% en peso.

El reactivo sólido, que comprende hidróxido de calcio, se puede utilizar en forma de polvo o preferentemente en forma de granulados y presentando ventajosamente una porosidad elevada. Se prefiere una granulometría de granulados comprendida entre 1 y 10 mm.

5 La tasa de humedad presente en el reactivo sólido está comprendida entre 7 a 20% en peso y más particularmente comprendida entre 10 y 15% en peso.

A modo de ejemplo de reactivo sólido, se puede citar la cal sodada, principalmente la comercializada por la sociedad GRACE con la marca SODASORB HP.

10 El procedimiento según la presente invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura comprendida entre 100 y 170°C, ventajosamente comprendida entre 120 y 150°C. Se prefiere particularmente una temperatura comprendida entre 130 y 140°C. La reacción de deshidrofluoración, según el procedimiento de la presente invención, se puede realizar a presión atmosférica, por ejemplo entre 1 y 10 bares absolutos. Ventajosamente esta presión está comprendida entre 5 y 10 bares absolutos.

15 La reacción se puede llevar a cabo según los medios habituales utilizados en la industria para efectuar una reacción entre un gas y un sólido, como por ejemplo en un reactor en lecho fluidizado con el reactivo sólido en polvo fino o bien en un reactor en lecho fijo o incluso en un reactor giratorio del tipo horno de cemento con el reactivo sólido en forma de granulado poroso.

20 El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en semicontinuo en uno o varios reactores tubulares en lecho fijo funcionando alternativamente, por ejemplo según la tecnología del tratamiento de los gases por tamices moleculares. Después de la reacción, el reactivo sólido parcial o totalmente transformado en fluoruro de calcio se descarga del reactor. El fluoruro de calcio, después de una separación eventual del hidróxido de calcio que no ha reaccionado, se puede utilizar como materia prima en la fabricación de ácido fluorhídrico.

El procedimiento según la presente invención puede comprender el reciclado de los reactivos que no han reaccionado en la etapa de deshidrofluoración.

PARTE EXPERIMENTAL

25 Ejemplo 1

En un reactor tubular de 850 mm de largo y 43 mm de diámetro calentado a 140°C mediante una resistencia eléctrica, se cargan 500 g de cal sodada SIGMA ALDRICH de granulometría 0,15 mm. Se hace atravesar el reactor por una corriente gaseosa de 0,41 mol/h de HFC-236ea y 0,2 mol/h de un gas inerte.

30 Los gases salientes del reactor atraviesan un refrigerante a 10°C para eliminar el vapor de agua y luego son condensados en una trampa criogénica. Después de 80 minutos de funcionamiento en continuo, la conversión global del HFC-236ea es de 98% y la selectividad global en HFO-1225ye es de 99%.

Ejemplo 2

En el mismo equipo que en el ejemplo 1, se cargan 575 g de cal sodada SODASORB 4-8 REG HP (sociedad GRACE), granulometría 3-6 mm y cuyo contenido de humedad es del 14-19% en peso.

35 El caudal de reactivo a la entrada del reactor es de 0,49 mol/h de HFC-236ea y 0,17 mol/h de un gas inerte.

El tubo se calienta a 135°C y los gases salientes del tubo se analizan y recogen en una trampa criogénica.

Se observa una conversión de 100% de HFC-236ea durante los 100 minutos de funcionamiento.

La selectividad en HFO-1225ye es superior a 99%.

Ejemplo 3

40 En el mismo equipo que en el ejemplo 1, se cargan 690 g de cal sodada SODASORB 4-8 REG HP (sociedad GRACE), granulometría 3-6 mm y cuyo contenido de humedad es del 14-19% en peso.

Se calienta el tubo a 120°C y se introduce un caudal de 0,5 mol/h de HFC245eb.

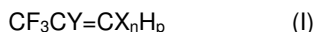
Los gases salientes del tubo se analizan y recogen en una trampa criogénica.

45 Después de 4 horas 35 minutos de funcionamiento en continuo, la conversión del HFC-245eb es de 100% y la selectividad en 1234yf es de 99%.

REIVINDICACIONES

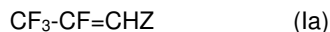
1) Procedimiento de fabricación continuo o semicontinuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que comprende (i) la puesta en contacto de al menos un compuesto que comprende de dos a seis átomos de carbono, al menos dos átomos de flúor y al menos un átomo de hidrógeno, con la condición de que al menos un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor estén situados en átomos de carbono adyacentes, con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio, caracterizado porque la tasa de humedad del reactivo sólido está comprendida entre 7 a 20% en peso.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto (hidro)fluoroolefínico de fórmula (I):



en la que Y representa un átomo de hidrógeno o de halógeno elegido entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo y X representa un átomo de halógeno elegido entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; n y p son números enteros y pueden tomar de forma independiente el valor cero, 1 ó 2 con la condición de que $(n + p) = 2$, que comprende la puesta en contacto de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CYRCR}'\text{X}_n\text{H}_p$, en la que X, Y, n y p tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor, con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio.

3) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto (hidro)fluoroolefínico tiene la fórmula (Ia):



en la que Z representa un átomo de hidrógeno o flúor comprende la puesta en contacto de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{-CFRCHR}'\text{Z}$ en la que Z tiene el mismo significado que en la fórmula (Ia) y R representa un átomo de flúor cuando R' representa un átomo de hidrógeno o R representa un átomo de hidrógeno cuando R' representa un átomo de flúor, con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio sólido.

4) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se obtiene poniendo en contacto 1,2,3,3,3-pentafluoropropano con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio y/o el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno poniendo en contacto 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano con un reactivo sólido que comprende hidróxido de calcio.

5) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el reactivo sólido comprende entre 0,1 y 5% en peso de KOH.

6) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el reactivo sólido comprende entre 0,1 y 5% en peso de NaOH.

7) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100 y 170°C.

8) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se lleva a cabo a una presión comprendida entre 1 y 10 bares absolutos.

9) Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el reactivo sólido está en forma de granulados de 1 a 10 mm.