

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 365**

51 Int. Cl.:

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2007 PCT/FR2007/052111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08050027**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2007 E 07858541 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2084119**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de pentafluoroetano**

30 Prioridad:

20.10.2006 FR 0654390

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

17.05.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**BOUSSAND, BÉATRICE y
GUIRAUD, EMMANUEL**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 668 365 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 fabricación de pentafluoroetano

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de pentafluoroetano. Más particularmente, tiene por objeto un procedimiento continuo de fabricación de pentafluoroetano por fluoración de percloroetileno (PER) en fase gaseosa en presencia de un catalizador.

Uno de los puntos críticos de un procedimiento de fluoración en fase gaseosa es la estabilidad del catalizador.

Se han sugerido varias soluciones para mantener la estabilidad del catalizador.

Así, el documento EP 609123 describe un procedimiento continuo de fluoración catalítica de percloroetileno en fase gaseosa usando ácido fluorhídrico en presencia de un catalizador mixto compuesto de óxidos, haluros y/o oxihaluros de níquel y cromo depositados en un soporte constituido por fluoruro de aluminio o una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina.

La estabilidad del catalizador se muestra en el ejemplo 2 de este documento con una temperatura de 350°C, a presión atmosférica, una relación molar HF/PER próxima a 7 y un tiempo de contacto de 15 segundos.

Durante la fluoración de percloroetileno con ácido fluorhídrico en presencia de un catalizador, se forma una mezcla de compuestos, en su mayor parte con los compuestos de la "serie F 120", es decir F 121 (CHCl₂-CCl₂F), F 122 (CHCl₂-CClF₂), F 123 (CHCl₂-CF₃), F 124 (CHFCl-CF₃), F 125 (CHF₂-CF₃) o sus isómeros. Además de los compuestos de la "serie F 120", la mezcla contienen principalmente F 115 (CF₃-CF₂Cl), F 114a (CF₃-CFCl₂), F 114 (CF₂Cl-CF₂Cl), F 133a (CH₂Cl-CF₃) y las olefinas F 1111 (CFCl=CCl₂) y F 1112a (CF₂=CCl₂).

Además, la presión de la reacción de fluoración es impuesta con frecuencia por las etapas de separación y purificación, en particular la separación de HCl.

Por tanto, el documento EP 734366 describe un procedimiento de fabricación de pentafluoroetano haciendo reaccionar en la primera etapa un perhaloetileno o pentahaloetano con HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador. Este documento enseña a realizar esta etapa a una presión que puede llegar hasta 30 bares absolutos para facilitar la circulación del flujo gaseoso en la instalación.

El documento EP 1110936 describe un método de preparación de compuestos fluoroetanos haciendo reaccionar al menos un compuesto seleccionado entre PER, diclorotrifluoroetano (123) y 124 con HF en presencia de un catalizador de oxifluoruro de cromo que tiene un contenido de flúor de al menos 30% en peso. Este documento enseña a realizar la reacción de fluoración a una presión que dependerá de las condiciones de separación de los productos y de la purificación.

Se ha encontrado ahora un procedimiento de fabricación de pentafluoroetano haciendo reaccionar percloroetileno con HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador y que no presenta los inconvenientes antes mencionados.

La invención tiene por tanto por objeto un procedimiento de fabricación de pentafluoroetano a partir de percloroetileno y HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador, caracterizado porque (i) la reacción de PER con HF se realiza con una relación molar HF/PER superior a 20 y una presión superior a 5 bares absolutos y a una temperatura entre 330°C y 375°C en presencia de oxígeno y de un catalizador mixto compuesto de óxidos, haluros y/u oxihaluros de níquel y cromo depositados sobre un soporte constituido por fluoruro de aluminio o una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina, y porque (ii) el flujo que sale de esta etapa de reacción se somete a una etapa de separación para dar una fracción (A) de productos ligeros que comprenden ácido clorhídrico, pentafluoroetano, y una fracción (B) de productos pesados que comprende ácido fluorhídrico sin reaccionar, eventualmente percloroetileno sin reaccionar, y porque (iii) se recicla directamente a la etapa de reacción la fracción (B), sin ninguna operación de purificación.

La fracción B puede comprender además diclorotrifluoroetano y/o clorotetrafluoroetano formado en la etapa de reacción.

La relación molar HF/PER en la etapa de reacción está comprendida preferiblemente entre 20 y 60, y ventajosamente entre 25 y 50.

La etapa de reacción se realiza preferiblemente a una presión comprendida entre 6 y 15 bares absolutos y ventajosamente entre 6 y 12 bares absolutos.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, el tiempo de contacto dividido por la presión absoluta está comprendido entre 2 y 6 s/bar, preferiblemente entre 2,5 y 4 s/bar. El tiempo de contacto se calcula como el tiempo de paso de los gases en las condiciones de reacción a través del volumen de catalizador.

Para esta invención, se usan catalizadores mixtos compuestos de óxidos, haluros y/o oxihaluros de níquel y cromo depositados sobre un soporte constituido por fluoruro de aluminio o una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina, tales como se describen, por ejemplo, en las patentes FR 2669022 y EP-B-0609124.

5 Cuando se usa un catalizador mixto de níquel/cromo, se recomendarán los catalizadores que contienen, en masa, de 0,5 a 20% de cromo y de 0,5 a 20% de níquel y más particularmente los que contienen de 2 a 10% en masa de cada uno de los metales en una relación atómica níquel/cromo comprendida entre 0,1 y 5, preferiblemente próxima a 1. El contenido de oxígeno que se ha de utilizar en la reacción de fluoración puede variar según las condiciones operatorias entre 0,02 y 2% en moles con relación a los reaccionantes que entran en el reactor. La introducción de oxígeno se podrá realizar de manera continua o secuencial.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede realizar tanto en continuo como discontinuo, pero se prefiere operar en continuo.

Parte experimental

10 El catalizador utilizado es un catalizador mixto de níquel/cromo de relación atómica Ni/Cr = 1, soportado sobre alúmina previamente fluorada y se prepara por impregnación con soluciones de sal de níquel y anhídrido crómico (CrO₃).

15 Después de la impregnación y el secado, el sólido se somete a un tratamiento a una temperatura entre 320 y 390°C, en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno (concentración en volumen del 5 al 10% de este ácido en nitrógeno).

20 Los ejemplos se realizaron con ayuda de una planta piloto de fluoración que consiste en un evaporador, un reactor de fluoración (101), una columna de destilación (102) y un circuito de reciclaje (107). Los reactivos, en fase gaseosa, se alimentan en continuo (percloroetileno (104) y ácido fluorhídrico (103) después de haberlos evaporado en (108) y (109)) a un reactor de fluoración (101) de Inconel que contiene 48,8 litros de catalizador. A la salida del reactor (105), una columna de destilación (102) permite separar los productos de la reacción, tales como F 125, HCl, HF (arrastrado en forma de azeótropo con los compuestos orgánicos) y todo o parte de F 123 y F 124 por un lado (106), y los reaccionantes no transformados y los productos subfluorados (PER, exceso de HF y todo o parte de F 123, F 124) por otro lado (107).

25 El pie de la columna (107) que comprende los reaccionantes no transformados y los productos subfluorados se recicla al reactor después de haberlos evaporado en (110).

Se mantiene un nivel constante en el hervidor de la columna de destilación gracias al caudal de reciclaje y al caudal de los reaccionantes de reciente aportación.

Se introduce aire (111) en el reactor en una cantidad tal que corresponda a la relación molar indicada a continuación.

Las condiciones operatorias en el reactor de fluoración del PER son las siguientes:

- 30
- Temperatura del horno regulada a 350°C
 - Presión: 7 bares absolutos
 - Relación molar HF/PER = 41
 - Relación molar O₂/(HF + compuestos orgánicos) = 0,1%
 - Tiempo de contacto = 23,3 segundos (por tanto, tiempo de contacto/Pabs = 3,3 s/bar)

35 Después de 500 horas de operación, la productividad de F 125 recuperado en la cabeza de la columna de destilación se mantuvo estable e igual a 50 g/h/L de catalizador y la conversión del PER es total a la salida del reactor.

La composición (% en moles) de los tres flujos principales es estable:

	Salida del reactor (105)	Cabeza de la columna (106)	Reciclaje (107)
F125	2,0	17,8	-
F124/F124a	2,4	1,8	2,5
F123/F123a	0,6	-	0,6
F122/F122a	0,01	-	< 0,01
otros	0,6	4,7	0,1
HF	86,2	3,8	96,8
HCl	8,2	71,9	-

40

Ejemplo comparativo:

- Volumen del catalizador: 17,8 litros
- Temperatura del horno regulada a 310°C
- Presión: 7 bares absolutos
- 5 - Relación molar HF/PER = 7
- Relación molar O₂/(HF + compuestos orgánicos) = 0,1%
- Tiempo de contacto = 40 segundos (por tanto, tiempo de contacto/Pabs = 5,7 s/bar).

Los resultados se presentan en la tabla siguiente:

Duración (h)	Conversión del PER a la salida del reactor (%)	Producción de F123+F124+F125 (g/h/L)	Producción de F125 (g/h/L)
75	96,9	192	7,8
198	94,3	169	4,1
325	90,8	160	2,9
405	88,6	148	2
682	81,5	100	0,74
819	72,5	83	0,7

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de fabricación de pentafluoroetano a partir de percloroetileno y HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador, caracterizado porque (i) la reacción del PER con HF se lleva a cabo con una relación molar HF/PER superior a 20, una presión superior a 5 bares absolutos a una temperatura comprendida entre 330°C y 375°C, en presencia de oxígeno y un catalizador mixto compuesto de óxidos, haluros y/o oxihaluros de níquel y cromo depositados sobre un soporte constituido por fluoruro de aluminio o una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina, y porque (ii) el flujo que sale de esta etapa de reacción se somete a una etapa de separación para proporcionar una fracción (A) de productos ligeros que comprenden ácido clorhídrico, pentafluoroetano, y una fracción (B) de productos pesados que comprenden ácido fluorhídrico sin reaccionar, eventualmente percloroetileno sin reaccionar, y porque (iii) se recicla directamente a la etapa de reacción la fracción (B), sin ninguna operación de purificación.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción B puede comprender además diclorotrifluoroetano y/o clorotetrafluoroetano formado en la etapa de reacción.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar HF/PER en la etapa de reacción está comprendida entre 20 y 60.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre 6 y 15 bares absolutos.

20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de contacto dividido por la presión está comprendido entre 2 y 6 s/bar.

