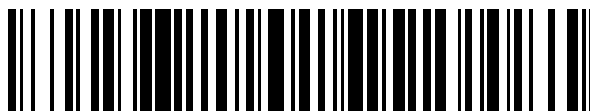


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 290**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**C07C 17/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2010 PCT/FR2010/050043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010 WO10081988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010 E 10706296 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2376409**

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

30 Prioridad:

**13.01.2009 FR 0950157**

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

**08.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEDAT, PIERRE-MARIE y  
BOSSOUTROT, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 685 290 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 olefínicos

**Campo de la invención**

La presente invención tiene como objeto un procedimiento de preparación de hidrofluoropropenos.

**5 Técnica anterior**

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 transferencia térmica, extintores, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, gases dieléctricos, medios de polimerización o monómeros, soportes de fluidos, agentes para abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidades de producción de energía. A diferencia de los CFC y los HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, las HFO no contienen cloro y no suponen un problema para la capa de ozono.

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

La mayor parte de los procedimientos de fabricación de hidrofluoroolefinas usan una reacción de deshidrohalogenación. Asimismo, el documento WO 03/027051 describe un procedimiento de fabricación de fluoroolefinas de fórmula  $CF_3CY=CX_nH_p$ , en la que X e Y representan cada uno un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo; n y p son números enteros y pueden tomar independientemente el valor de cero, 1 o 2 con la condición de que  $(n + p) = 2$ , que comprende la puesta en contacto de un compuesto de fórmula  $CF_3C(R^1_aR^2_b)C(R^3_cR^4_d)$  representando  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo o 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 sobre átomos de carbono adyacentes; a y b pueden tomar independientemente el valor de cero, 1 o 2, con la condición de que  $(a + b) = 2$ ; c y d pueden tomar independientemente el valor de cero, 1, 2 o 3 con la condición de que  $(c + d) = 3$ , al menos con un hidróxido de metal alcalino en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

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

Este documento da a conocer entre otros una temperatura de reacción comprendida entre  $-20^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ .

El documento WO 2008/075017 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  $150^\circ\text{C}$  en presencia de una disolución acuosa del 50% en peso de KOH. En ausencia de un catalizador de transferencia de fase, la conversión al cabo de 3 horas y media es del 57,8% y la selectividad hacia HFO-1225ye es del 52,4% (ensayo 1). En presencia de un catalizador de transferencia de fase, esta conversión se consigue al cabo de 2,5 horas solamente y la selectividad prácticamente no cambia (ensayo 4). Como se indica en la tabla 2 de este documento para aumentar la selectividad hacia HFO-1225ye, es necesario utilizar un disolvente orgánico.

El documento WO 2007/056194 describe la preparación de HFO-1234yf por deshidrofluoración de 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, en concreto sobre un catalizador a base de níquel, de carbono o una combinación de ambos.

El documento de 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 de forma distintiva diversas reacciones químicas sobre compuestos fluorados. Este documento describe la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) por paso a través de una suspensión de KOH en polvo en el éter de dibutilo, para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (HFO-1225ye) con un rendimiento del 60% solamente. Este documento describe igualmente la deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) en 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) por paso por una suspensión de KOH en polvo en el éter de dibutilo con un rendimiento del 70% solamente.

Por otra parte, la figura 2 en la página 51 del segundo fascículo del nuevo tratado de química mineral de P. Pascal, Ed. 1963, muestra el aspecto de los equilibrios líquido-sólido del sistema de agua e hidróxido de potasio y las medidas se reúnen en la tabla de la página 52.

El documento WO2009 003157 describe un procedimiento de preparación de hidrofluoroolefinas en dos etapas, que comprende una fluoración en fase líquida de hidroclicopropano en hidrofluoropropano, seguido de una deshidrofluoración del hidrofluoropropano en hidrofluoroolefina.

Las reacciones de deshidrofluoración tales como las descritas anteriormente conducen, además de al compuesto hidrofluoroolefínico buscado, a la formación de agua y de fluoruro de potasio. Por otra parte, la realización de tal

reacción de forma continua no puede realizarse a escala industrial porque se ponen en juego al menos tres fases (gaseosa, líquida y sólida).

La presente invención trata de un procedimiento de fabricación continua o semi-continua de un compuesto (hidro)fluoroolefínico que permite solucionar los inconvenientes citados anteriormente.

- 5 La presente invención tiene como objeto un procedimiento de fabricación continua o semi-continua de un compuesto (hidro)fluoroolefínico de fórmula (Ia)



10 en la que Z representa un átomo de hidrógeno o flúor que comprende (i) 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 el hidróxido de potasio, en un reactor agitado, que contiene un medio de reacción acuoso, provisto de al menos una entrada para los reactivos y al menos una salida, para dar el compuesto (hidro)fluoroolefínico, que se separa del medio de reacción en forma gaseosa y fluoruro de potasio, (ii) la puesta en contacto en medio acuoso del fluoruro de potasio formado en (i) con el hidróxido de calcio para dar el hidróxido de potasio y precipitar fluoruro de calcio, (iii) separación del fluoruro de calcio precipitado en la etapa (ii) del medio de reacción y (iv) el medio de reacción se recicla después del ajuste ocasional de la concentración de hidróxido de potasio en la etapa (i); caracterizado por que el hidróxido de potasio representa entre 55 y 90% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH presente en el medio de reacción acuoso.

20 La presente invención permite también obtener un procedimiento ventajoso ya que, por una parte, el hidróxido de potasio es más reactivo que el hidróxido de calcio en la reacción de deshidrofluoración, y por otra parte, el fluoruro de calcio es un subproducto valorizable.

Asimismo, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puede obtenerse por deshidrofluoración del 1,2,3,3,3-pentafluoropropano con KOH y/o 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno por deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano con KOH. El 1,2,3,3,3-pentafluoropropano puede estar en forma del isómero cis y/o trans.

- 25 La presente invención puede utilizarse, entre otras cosas, para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno por deshidrofluoración de 1,1,3,3,3-pentafluoropropano con KOH.

A continuación en el texto, los límites de los intervalos de concentración y de temperatura dados están incluidos en dichos intervalos.

30 En la etapa (i) del procedimiento según la presente invención el hidróxido de potasio puede representar entre 55 y 75% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH presente en el medio de reacción acuoso. Según el contenido elevado de KOH supone un aumento en la tasa de conversión de hidrofluoroalcano en hidrofluoroalqueno. Por otro lado, debido a este medio concentrado en KOH, el HF formado en (i) reacciona inmediatamente con el KOH para formar KF, menos corrosivo que el HF, lo que permite utilizar, aguas abajo del reactor deshidrofluoración, reactores de acero al carbono de menor coste, en comparación con reactores de material noble (UB6 o Inconel) para el reactor de deshidrofluoración. Por otro lado, la "captura" de HF en forma de KF facilita la separación de los diferentes productos entre ellos (el HF tiene tendencia a formar azeótropos con los hidrofluoroalcanos e hidrofluoroalquenos); así que una destilación sencilla es suficiente para separar los productos entre sí.

40 La etapa (i) se lleva a cabo, en general, a una temperatura tal que el agua formada durante el transcurso de la reacción de deshidrofluoración se elimina, en parte o en su totalidad, del medio de reacción por arrastre del flujo gaseoso que comprende el compuesto (hidro)fluoroolefínico, que sale del reactor agitado. Esta temperatura preferiblemente está comprendida entre 80 y 180°C, ventajosamente comprendida entre 125 y 180°C y, más particularmente, comprendida entre 145 y 165°C. La evaporación del agua durante la etapa (i) va en el sentido de aumentar la tasa de conversión del hidrofluoroalcano en hidrofluoroalqueno.

45 La reacción de deshidrofluoración de la etapa (i) puede realizarse a presión atmosférica aunque se prefiere trabajar a una presión superior a la presión atmosférica. Ventajosamente, esta presión está comprendida entre 1,1 y 2,5 bares.

50 La reacción de la etapa (ii) puede realizarse de un reactor agitado o de lecho fluidizado haciendo reaccionar el hidróxido de calcio, preferiblemente en una suspensión en agua, con el fluoruro de potasio procedente de la etapa (i). La temperatura de reacción puede variar en grandes límites aunque por razones económicas, preferiblemente está comprendida entre 50 y 150°C, por ejemplo de 75°C a 120°C y ventajosamente entre 90 y 120°C.

Cuando se utiliza una suspensión de hidróxido de calcio en la etapa (ii), el hidróxido de calcio representa entre 2 y 40% en peso con respecto al peso de la suspensión.

Ventajosamente, la etapa (ii) se realiza en el medio de reacción proveniente de la etapa (i) que comprende agua, hidróxido de potasio y fluoruro de potasio. El fluoruro de potasio proveniente de la etapa (i) que alimenta a la etapa (ii) puede estar disuelto o en suspensión.

5 El hidróxido de potasio representa, en el medio de reacción de la etapa (ii), preferiblemente entre 2 y 50% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua e hidróxido de potasio del medio.

Cuando las etapas (i) y (ii) se realizan en reactores separados, se puede prever una etapa de dilución del medio de reacción entre la etapa (i) y la etapa (ii).

10 El fluoruro de calcio precipitado en la etapa (ii) se separa del medio de reacción, por ejemplo por filtración y/o decantación. Previamente a la filtración, se puede prever una etapa de decantación. El fluoruro de calcio así separado se lava entonces con agua.

Durante el transcurso de decantación, se puede prever el reciclado de una parte de la suspensión concentrada en fluoruro de calcio a la etapa (ii). Ventajosamente, la tasa de sólidos de fluoruro de calcio presente en el medio de reacción de la etapa (ii) está comprendida entre 5 y 40% en peso.

15 Después de la separación del fluoruro de calcio, el medio de reacción, con o sin aguas de lavado de fluoruro de calcio, puede reciclarse a la etapa (i) después de un ajuste ocasional del contenido de hidróxido de potasio.

Según un modo de realización de la invención, las etapas (i) y (ii) pueden realizarse en el mismo reactor.

Puede ser ventajoso utilizar un gas inerte, preferiblemente de nitrógeno o de hidrógeno, en la etapa de deshidrofluoración.

20 El procedimiento según la presente invención tiene la ventaja de conducir a rendimientos elevados tanto en ausencia de catalizador de transferencia de fase como de disolvente orgánico.

La presente invención comprende igualmente combinaciones de formas preferidas, sea cual sea el modo de realización.

### Parte Experimental

#### Ejemplo 1

25 La figura 1 muestra el esquema de un modo de realización de la presente invención. Un reactor agitado (1), de níquel, equipado con un dispositivo de calentamiento y de medición de temperatura del medio de reacción, que contiene una mezcla de agua y de KOH, se alimenta en continuo con una disolución de KOH fundido (2) en la que el KOH está presente al 60% en peso en el agua, y con 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (3). La temperatura se mantiene a 160°C y la presión en el reactor es de 1,2 bares absolutos. Los productos gaseosos salen del reactor por un orificio (4) situado en la tapa del reactor y el agua contenida dentro del flujo gaseoso se elimina por condensación (13).

30 La salida (5) del reactor (1) se lleva a la entrada del reactor agitado (6) y, por lo tanto, asegura que la alimentación al reactor (6) en hidróxido de potasio puede estar en suspensión en el medio acuoso. Se introduce una suspensión del 10% en peso de hidróxido de calcio en el agua en el reactor (6) por el conducto (7). El reactor (6) se mantiene a una temperatura comprendida entre 100 y 120°C.

35 La salida del reactor (6) está conectada a un filtro (8) para separar el fluoruro de calcio del medio de reacción, después se lava el agua introducida por el conducto (9); el medio acuoso separa tanto el fluoruro de calcio como el agua de lavado del fluoruro de calcio, que se reciclan entonces hacia el reactor (1) después de ajustar la concentración del KOH; el fluoruro de calcio se recupera por el conducto (12).

40 La mezcla de KOH fundido alimentada al reactor (1) se prepara por calentamiento (11) de una disolución acuosa del 50% en peso de KOH introducida por el conducto (14) para una evaporación (eliminación de agua (15)).

#### Ejemplo 2

Se opera como en el ejemplo 1, excepto que se alimenta al reactor (1) en continuo con 1,2,3,3-pentafluoropropano en lugar de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano.

45 Se utiliza un contenido en KOH superior al de la técnica anterior, obteniéndose tasas de conversión de hidrofluoroalcano a hidrofluoroalqueno mejoradas (lo que supone una mejor productividad), un producto valorizable de  $\text{CaF}_2$  y costes de fabricación más bajos del hidrofluoroalqueno.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación continuo o semi-continuo de un compuesto (hidro)fluoroolefínico de fórmula (Ia)



- 5 en la que Z representa un átomo de hidrógeno o flúor que comprende (i) 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 hidróxido de potasio en un reactor agitado, que contiene un medio de reacción acuoso, provisto de al menos una entrada para los reactivos y al menos una salida, para dar el compuesto (hidro)fluoroolefínico, que se separa del medio de reacción en forma gaseosa y fluoruro de potasio, (ii) la puesta en contacto en medio acuoso del fluoruro de potasio formado en (i) con hidróxido de calcio para dar hidróxido de potasio y precipitar el fluoruro de calcio, (iii) la separación del fluoruro de calcio precipitado en la etapa (ii) del medio de reacción y (iv) el medio de reacción se recicla tras un ajuste ocasional de la concentración de hidróxido de potasio en la etapa (i); caracterizado por que el hidróxido de potasio representa entre 55 y 90% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua y KOH presente en el medio de reacción acuoso.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el 2,3,3,3-tetrafluoropropano se obtiene por la puesta en contacto de 1,2,3,3,3-pentafluoropropano con hidróxido de potasio y/o el 1,2,3,3,3-pentafluoropropano por la puesta en contacto de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano con hidróxido de potasio.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el hidróxido de potasio representa entre 55 y 75% en peso.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura de realización de la etapa (i) está comprendida entre 80 y 180°C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura de la etapa (ii) está comprendida entre 50 y 150°C.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa (ii) se realiza en el medio de reacción proveniente de la etapa (i).
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el hidróxido de potasio representa, en el medio de reacción de la etapa (ii), entre 2 y 50% en peso con respecto al peso de la mezcla de agua e hidróxido de potasio del medio.
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el fluoruro de calcio en la etapa (iii) se filtra después de una etapa ocasional de decantación.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que durante la decantación una parte de la suspensión concentrada de fluoruro de calcio se recicla a la etapa (ii).

