

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 055**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
H01L 41/193 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
H01L 41/45 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2013 PCT/FR2013/050373**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13128102**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 13712834 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2819979**

54 Título: **Procedimiento de síntesis del trifluoroetileno a partir del clorotrifluoroetilenotrifluoroetileno**

30 Prioridad:

28.02.2012 FR 1251784

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEDUC, PHILIPPE;
LANNUZEL, THIERRY;
GARRAIT, DOMINIQUE;
HUB, SERGE;
GUIRAUD, EMMANUEL y
DOMINGUES DOS SANTOS, FABRICE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 055 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 síntesis del trifluoroetileno a partir del clorotrifluoroetilenotrifluoroetileno

Dominio de la invención

5 La presente invención se refiere al sector de los hidrocarburos fluorados insaturados y más particularmente tiene por objeto la preparación de trifluoroetileno (VF_3 o TrFE) por hidrógenolisis del clorotrifluoroetileno en fase gaseosa sobre un catalizador de un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte.

Anterior plan técnico

10 Las olefinas fluoradas, como el VF_3 , son conocidas y se utilizan como monómeros o comonómeros para la fabricación de polímeros fluorocarbonados que presentan características notables, en particular una estabilidad química y una buena resistencia térmica.

15 El trifluoroetileno es un gas en las condiciones normales de presión y temperatura. Los principales riesgos ligados a la utilización de este producto conciernen a su inflamabilidad, su propensión a la autopolimerización cuando no se ha estabilizado, su explosividad debida a su inestabilidad química y su supuesta sensibilidad a la peroxidación, por analogía con otras olefinas halogenadas. El trifluoroetileno presenta la particularidad de ser extremadamente inflamable, con un límite inferior de explosividad (LIE) de aproximadamente 10% y un límite superior de explosividad (LSE) de aproximadamente 30%. El mayor peligro está asociado, no obstante, a la propensión del VF_3 a descomponerse violentamente y de forma explosiva en ciertas condiciones de presión en presencia de una fuente de energía, incluso en ausencia de oxígeno. Los ensayos realizados por la firma solicitante para determinar la presión límite de estabilidad (Pst) del VF_3 (presión máxima para la cual no hay ignición) han permitido determinar la Pst del VF_3 en 4 bar. En caso de explosión, en las condiciones del ensayo, la tasa de sobrepresión P_{ex}/P_i es próxima a 10. En cuanto a la energía mínima de ignición, se desconoce. Es por ello por lo que es esencial evitar cualquier fuente de calor puntual, como el resultante de la polimerización exotérmica incontrolada (autopolimerización). Por último, el VF_3 , al ser un etilénico halogenado, forma parte de los compuestos peroxidables. El riesgo de peroxidación, así como el riesgo de autopolimerización aumentan en presencia de una fase líquida. Hay un riesgo de explosión seguida a una peroxidación o a un arranque de la polimerización durante el almacenamiento de este tipo de molécula.

Teniendo en cuenta los principales riesgos anteriores, la síntesis, así como el almacenamiento del VF_3 plantean problemas particulares e imponen reglas estrictas de seguridad a lo largo de estos procesos.

En la literatura se describen varias vías de síntesis del VF_3 .

30 Una primera vía descrita, por ejemplo, en el documento EP485246, consiste en la hidrogenolisis del 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (CFC-113) efectuada en fase gaseosa en presencia de un catalizador mixto a base de cobre o plata y de al menos un metal del grupo del platino (rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino). Si las materias primas son fácilmente disponibles, el producto principal de esta técnica es el CTFE, siendo el VF_3 solo un subproducto. El periodo de vida de estos catalizadores es relativamente corto y es difícil obtener una buena selectividad en VF_3 si se aumenta la conversión del CFC 113. Los rendimientos en VF_3 son por lo tanto bajos.

40 Una segunda vía de preparación de trifluoroetileno se basa en la deshidrofluoración catalítica del tetrafluoroetano HFC-134a. El documento FR 2729136 describe así un procedimiento que emplea fluoruro de aluminio como catalizador. El trifluoroetileno se obtiene por deshidrofluoración catalítica en presencia de BF_3 . La tasa de transformación del HFC-134a es de 18,5%. Los costes del catalizador para esta técnica son bajos, no hay necesidad de inyectar hidrógeno, lo que hace más sencilla la recogida de los productos. Sin embargo, las condiciones operativas son difíciles y la tasa de transformación del HFC-134a es baja igual que el rendimiento en trifluoroetileno.

45 Una tercera vía de preparación del trifluoroetileno está representada por la reacción de desbromación/descloración del 1,1,2-trifluoro-2-cloro-1-bromoetano descrita, por ejemplo, en el documento JP57026629. La reacción se hace en presencia de agua y de un agente de deshalogenación (por ejemplo Zn). Las condiciones de reacción son suaves, pero las materias primas son difíciles de encontrar y la reacción produce muchos efluentes.

50 La cuarta vía de preparación del trifluoroetileno descrita, por ejemplo, en el documento US5892135, acude a los hidrocarburos halogenados saturados de tipo CF_3CCIFX (X es H, Cl o F) tales como 124, 114a y 115, en presencia de un catalizador constituido por uno o varios elementos metálicos tales como Ru, Cu, Ni, Cr o sus óxidos o halogenuros metálicos. La tasa de transformación del CF_3CCIFX puede alcanzar 91%, mientras que la selectividad en trifluoroetileno puede alcanzar 83%, siendo el resto 1132a, HFC-134a y 1122. Esta técnica de fabricación de trifluoroetileno presenta un rendimiento relativamente elevado, sin embargo la temperatura de reacción es elevada (comprendida entre 325-425°C), y el catalizador pierde fácilmente su actividad. Presenta igualmente dificultades de recogida, de separación y de purificación de los productos de reacción.

55 Una quinta vía conocida de preparación de trifluoroetileno utiliza como producto de partida clorotrifluoroetileno (CTFE) e hidrógeno en presencia de un catalizador que tiene como componentes activos metales del grupo VIII y un

soporte constituido por materiales porosos tales como carbón activo, alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio, fluoruro de magnesio y fluoruro de aluminio.

5 La hidrogenolisis catalítica de CTFE se realiza generalmente en fase gaseosa. Por ejemplo, el documento US 3564064 describe un catalizador a base de Pd o Pt sobre un soporte de carbón activo o de alúmina. La temperatura de reacción está comprendida entre 200 y 320°C, con un tiempo de contacto de 0,1 a 4 segundos. Los gases procedentes de la reacción se lavan en agua y una base, después se secan con sulfato de calcio anhidro. Los productos se recuperan por condensación en una trampa refrigerada con una mezcla de metanol/"carboglase", después se purifican por destilación fraccionada de la mezcla recuperada en la trampa refrigerada con metanol/"carboglase".

10 La tasa de transformación del CTFE es mayor de 60% con una selectividad en VF₃ superior a 80%.

La hidrogenolisis catalítica del CTFE se puede hacer, no obstante, en fase líquida en presencia de un aceptador de ácido clorhídrico y de un metal del grupo VIII, como se describe en el documento CN1080277. El receptor de ácido es un alcohol, una amina, un éster o un éter; la tasa de transformación del CTFE alcanza 100%, con una selectividad en VF₃ de 80-90% y un rendimiento de 60-90%. Además del trifluoroetileno, se obtienen como subproductos difluoroetileno, 1,1,2-trifluoroetano y 1,1-difluoroetano.

20 Comparando la técnica de producción del trifluoroetileno a partir de CTFE a la que parte del CFC-113, hay una disminución de los productos de reacción, con un aumento relativamente importante del rendimiento en trifluoroetileno, pero los problemas de periodo de vida del catalizador y las dificultades en la recogida, la separación y la purificación citadas para las demás vías existen igualmente con esta técnica. Por lo tanto, estas etapas deben ser compatibles con una conducción industrial de la reacción.

Por lo tanto, existe una necesidad real de poner a punto un procedimiento alternativo de preparación de trifluoroetileno a partir de CTFE, que permita paliar los inconvenientes anteriormente citados de modo a obtener VF₃ de manera económica en condiciones que limiten al máximo los riesgos de explosividad de esta molécula.

25 Se ha encontrado ahora que por hidrógenolisis de CTFE, el empleo de un catalizador a base de un metal del grupo VIII y, más particularmente, a base de Pd depositado sobre un soporte, así como por una sucesión particular de etapas de separación y purificación se pueden obtener excelentes tasas de conversión del CTFE y de selectividad en VF₃ a presión atmosférica y a temperaturas poco elevadas.

Resumen de la invención

30 Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de trifluoroetileno (VF₃) a partir de clorotrifluoroetileno (CTFE), comprendiendo este procedimiento las siguientes etapas realizadas a presión atmosférica:

- 35 i) introducir en un espacio de reacción una mezcla A constituida por hidrógeno, CTFE y eventualmente un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, en fase gaseosa, sobre un lecho de catalizador a base de un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte, siendo la relación molar H₂/CTFE de 0,5/1 a 2/1. La temperatura del reactor se controla por la circulación en una doble envolvente de un fluido transmisor de calor mantenido a una temperatura comprendida entre 25 y 50°C, que después de un tiempo de contacto suficiente conduce a la obtención de una mezcla gaseosa B constituida por productos de reacción que comprenden VF₃ y subproductos orgánicos, así como H₂, gas inerte eventual y CTFE no consumidos, e hidrácidos;
- 40 ii) eliminar los hidrácidos presentes en la mezcla B por lavado con agua seguido por un lavado con una base diluida, después secado, que conduce a la recuperación de una mezcla gaseosa C constituida por productos de reacción que comprenden VF₃ y subproductos orgánicos, así como H₂, gas inerte (si está presente) y CTFE no consumidos;
- 45 iii) pasar la mezcla gaseosa C a una columna en contracorriente de un disolvente, a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, que conduce a la obtención, por una parte del hidrógeno y del gas inerte (si está presente) y, por otra parte de una mezcla constituida por productos orgánicos disueltos en dicho disolvente;
- 50 iv) desorción, por calentamiento hasta la ebullición, de los productos orgánicos disueltos en el disolvente con objeto de obtener, por una parte el disolvente que será reciclado por absorción y, por otra parte una mezcla D constituida por los productos de reacción exentos de hidrógeno y de otros gases (si están presentes);
- v) destilar dicha mezcla D de productos orgánicos en una primera columna, que conduce a la recuperación del VF₃ en cabeza de la columna, y de una mezcla E al pie de la columna, constituida por CTFE no convertido, así como de subproductos de la reacción;
- vi) destilar dicha mezcla E con objeto de recuperar y reciclar el CTFE no convertido en cabeza de la columna y eliminar los subproductos de la reacción al pie de esta segunda columna.

El procedimiento que forma el objeto de la presente invención presenta la ventaja de alcanzar una conversión muy elevada en VF_3 (hasta 80%), con una selectividad en VF_3 que alcanza hasta el 80%, al mismo tiempo que limita al máximo los riesgos de explosión de esta molécula y reduce considerablemente la temperatura de reacción, de manera a poder aplicarlo eficazmente a escala industrial.

5 Otras características y ventajas surgirán de la siguiente descripción detallada del procedimiento de fabricación de VF_3 a partir de CTFE según la invención, y de las figuras anexas, en las cuales:

- la figura 1 ilustra de manera esquemática el conjunto de etapas de fabricación del VF_3 a partir de CTFE;
- la figura 2 ilustra el esquema reactivo propuesto para explicar la presencia de subproductos identificados por análisis cromatográfico.

10 Descripción detallada de la invención

El procedimiento según la invención, representado esquemáticamente en la figura 1 anexa, se basa en la reacción de síntesis del VF_3 por hidrogenólisis del CTFE. La reacción se realiza sobre un catalizador a base de un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte. Los metales del grupo VIII que convienen para esta reacción se seleccionan entre: Pd, Pt, Rh y Ru. El soporte del catalizador se selecciona entre el carbón activo, la alúmina y el carbonato de calcio.

Según un modo de realización, la reacción se efectúa sobre un catalizador a base de paladio depositado sobre Al_2O_3 tal como el comercializado por Johnson Matthey bajo la referencia: 0,2R463 Palladium on Alumina pellets Type 463.

El procedimiento consiste en introducir simultáneamente el hidrógeno, el CTFE y opcionalmente un gas inerte, como nitrógeno (formando la mezcla A) en fase gaseosa sobre un lecho de catalizador cuya temperatura se controla por circulación en la doble envolvente del reactor de un fluido transmisor de calor mantenido entre 25 y 50°C. La relación molar H_2/CTFE está comprendida entre 0,5/1 a 2/1 y está preferentemente comprendida entre 1/1 a 1,2/1. La relación molar nitrógeno/ H_2 está comprendida entre 0/1 a 2/1 y preferentemente está comprendida entre 0/1 a 1/1.

El tiempo de contacto calculado como la relación entre el volumen, en litros, de catalizador y el caudal total de la mezcla gaseosa, en litros normales por segundo, a la entrada del reactor, está comprendido entre 10 y 30 segundos y preferentemente entre 15 y 25 segundos.

La reacción no se ha completado, faltan por lo tanto el hidrógeno y el CTFE mezclados con los productos de reacción y el nitrógeno (si está presente) de dilución a la salida del reactor de la hidrogenólisis. El conjunto de estos productos forma la mezcla B. El VF_3 es el producto principal de la reacción, pero se forman subproductos por reacciones secundarias y/o sucesivas como lo muestra el análisis cromatográfico de un ensayo y el esquema de reacción propuesto para explicar la formación de estos subproductos (figura 2 anexa).

A la salida del reactor de hidrogenólisis, se procede primero a la eliminación de los hidrácidos formados. El HCl y el HF se absorben en agua en una columna de lavado y las últimas trazas de ácido se eliminan por un lavado con una base (NaOH o KOH) diluida. El resto de la mezcla gaseosa, constituida por reactivos no convertidos (H_2 y CTFE), el nitrógeno de disolución (si está presente) y los productos de la reacción (VF_3 , 143, 133 y otros productos orgánicos) que forman la mezcla gaseosa C, se dirige a un secador con objeto de eliminar las trazas de agua de lavado. El secado se realiza con ayuda de productos tales como sulfato de calcio, de sodio o de magnesio, cloruro de calcio, carbonato de potasio, gel de sílice (silicagel) o zeolitas. En un modo de realización se utiliza para el secado un tamiz molecular (zeolita) tal como siliporita.

A continuación, se procede a una etapa de separación del hidrógeno y de las sustancias inertes del resto de los demás productos presentes en la mezcla C por absorción/desorción en presencia de un alcohol que porta 1 a 4 átomos de carbono y, preferentemente, de etanol, a presión atmosférica y a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, preferentemente inferior a 10°C y, de manera aún más preferida, por absorción a una temperatura de -25°C. En un modo de realización, la absorción de las sustancias orgánicas se realiza en una columna en contracorriente con el etanol refrigerado a -25°C. El caudal de etanol se regula en función del caudal de las sustancias orgánicas a absorber. El hidrógeno y los gases inertes insolubles en el etanol se eliminan a esta temperatura en la cabeza de la columna de absorción. Las sustancias orgánicas se recuperan a continuación en forma de una mezcla gaseosa D, por calentamiento del etanol hasta su punto de ebullición (desorción), para ser destiladas a continuación.

Esta etapa de separación de hidrógeno + sustancias inertes / compuestos orgánicos presentes en la mezcla C se efectúa, por lo tanto, por puesta en contacto directo con el disolvente, a diferencia de los métodos de separación conocidos para este tipo de mezclas, basados en la condensación de las sustancias orgánicas en una trampa refrigerada por una mezcla de "carboglase"/disolvente (acetona o metanol).

El VF_3 puro se destila a continuación a partir de la mezcla D para separarlo de los demás productos orgánicos (CTFE, F143, F133 y otras sustancias orgánicas que forman la mezcla E). La destilación de la mezcla D se realiza a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre -70°C en la condensación y -30°C en el hervidor. En

un modo de realización, la destilación es de tipo criogénico realizada con material de vidrio; la columna utilizada es, por ejemplo, una columna de tipo OLDERSHAW.

El VF_3 puro que sale en cabeza de la columna se recupera por condensación en intercambiadores y recintos de almacenamiento intermedios mantenidos a -80°C a presión atmosférica.

- 5 La mezcla E que comprende los demás compuestos orgánicos se recupera a pie de la columna. La destilación de dicha mezcla E en una segunda columna permite recuperar y reciclar el CTFE no convertido, en cabeza de la columna y eliminar los subproductos de la reacción a pie de la columna.

El procedimiento de preparación de VF_3 según la invención permite obtener una tasa de transformación del CTFE comprendida entre 60 y 80%, con una selectividad en VF_3 comprendida entre 50 y 80%.

- 10 El VF_3 puro que se recupera en el recinto de almacenamiento intermedio, que sirve de entrada a la destilación, se transfiere a continuación a un cilindro de acondicionamiento. Según un modo de realización, el procedimiento de la invención comprende una etapa suplementaria de almacenamiento del VF_3 obtenido en la etapa v), en presencia de una cantidad de limoneno suficiente para estabilizarlo a una temperatura de máximo 50°C . El procedimiento de preparación del VF_3 por hidrogenolisis del clorotrifluoroetileno según la invención, realizado por el encadenamiento
- 15 continuo de las diferentes etapas en las condiciones operativas elegidas (presión atmosférica, baja temperatura), permite producir VF_3 evitando al mismo tiempo los problemas planteados por sus propiedades fisicoquímicas (inflamabilidad, reactividad y explosividad). Este objetivo se alcanza particularmente gracias a la etapa de separación de hidrógeno y gases inertes (si están presentes) de los compuestos orgánicos por absorción/desorción con un disolvente como el etanol. Los productos de la reacción, así desembarazados de los sustancias
- 20 incondensables (hidrógeno no convertido, sustancias inertes...), se pueden destilar fácilmente a continuación a presión atmosférica y a baja temperatura.

Otras ventajas del procedimiento según la invención se han listado a continuación:

- permite recuperar el VF_3 puro en condiciones que permiten limitar al máximo los riesgos de explosividad de esta molécula;

25

- permite fabricar VF_3 de manera económica, en condiciones tales que se evitan los riesgos de explosividad de esta molécula;
- permite, regulando las condiciones de destilación, obtener en cabeza de la columna una mezcla de VF_3 y CTFE que contiene una proporción determinada de CTFE que podrá ser utilizada directamente en la polimerización. La eventual presencia concomitante de 143a, subproducto de la reacción arrastrado en

30

- cabeza de la columna con el CTFE, no es un inconveniente puesto que este compuesto es inerte frente a la polimerización.

- El VF_3 obtenido según el procedimiento de la invención se utiliza especialmente como monómero o comonómero para la fabricación de polímeros fluorocarbonados. Los comonómeros susceptibles de ser polimerizados con el VF_3 son especialmente las olefinas parcial o totalmente fluoradas. Como ejemplos no limitativos, se pueden citar el
- 35 tetrafluoroetileno, el clorotrifluoroetileno (CTFE), el hexafluoropropileno (HFP), el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno, el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno (VF_2) y el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Entre las demás olefinas halogenadas susceptibles de ser copolimerizadas con el VF_2 y el VF_3 , se pueden citar especialmente el CTFE, el HFP y el 1,1-clorofluoroetileno (CFE).

- La invención se refiere también al procedimiento de preparación de un copolímero o terpolímero fluorado que comprende como monómero el VF_3 y como comonómero al menos una olefina parcial o totalmente fluorada, comprendiendo dicho procedimiento previamente la síntesis de VF_3 según las etapas descritas anteriormente.
- 40

- Según un modo de realización, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un copolímero o terpolímero fluorado que comprende como monómeros el VF_3 , el CTFE y eventualmente una olefina parcial o totalmente fluorada, en el cual la mezcla de VF_3 y de CTFE se obtiene directamente a la salida de la etapa de
- 45 destilación del procedimiento de síntesis de VF_3 descrito anteriormente. La ventaja de tal procedimiento es evitar la preparación y la homogeneización de una mezcla realizada a partir de componentes puros, simplificando así las operaciones previas a la polimerización.

- En particular, el VF_3 , cuando está polimerizado en presencia de fluoruro de vinilideno y eventualmente de al menos otra olefina halogenada, permite obtener copolímeros o terpolímeros parcialmente fluorados electroactivos que poseen propiedades eléctricas particularmente interesantes, tal como el terpolímero poli($\text{VF}_3 - \text{VF}_2 - \text{CFE}$). Los materiales obtenidos a partir de estos copolímeros y terpolímeros son entonces piezoeléctricos, piroeléctricos y/o electrostrictivos. Las películas realizadas a partir de estos copolímeros o terpolímeros poseen características típicas de un relajador ferroeléctrico: débil histéresis, fuerte permisividad eléctrica, fuerte deformación.
- 50

- Los terpolímeros $\text{VF}_3\text{-VF}_2\text{-CFE}$, su procedimiento de preparación y su utilización para la obtención de materiales compuestos piezoeléctricos se describen en el documento US 2008/0081195.
- 55

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1. Ensayo de los rendimientos de los catalizadores

5 Preparación de la carga catalítica: el lecho del catalizador a ensayar se inserta entre dos capas de materiales inertes tales como corindón o sílice. En un reactor tubular constituido por un tubo inoxidable de longitud 1200 mm con un diámetro de 25 mm, y equipado con doble envolvente, se introducen en orden una primera capa de corindón en una altura de 50 cm. Sobre esta capa se introduce a continuación una capa que representa 100 cm³ del catalizador a ensayar, después por encima de la capa de catalizador se introduce de nuevo corindón hasta el llenado total del tubo de reacción.

10 El catalizador así cargado se activa a continuación bajo un flujo de hidrógeno de la manera siguiente: el tubo de reacción se dispone en un horno tubular y se alimenta por arriba con un flujo de hidrógeno de 2 mol/h. Se calienta entonces el horno hasta 400°C y se deja bajo el mismo flujo de hidrógeno durante 12 h. Después de este periodo de activación a 400°C (reducción química del catalizador) el tubo se refrigera a temperatura ambiente bajo flujo de hidrógeno, después se aísla para ser instalado a continuación sobre un banco de ensayo de la hidrogenolisis.

Reacción de hidrogenolisis del CTFE:

15 El tubo de reacción cargado con catalizador activado se instala sobre un banco de hidrogenolisis que comprende:

- una alimentación en CTFE controlada por un caudalímetro másico;
- una alimentación en hidrógeno controlada por un caudalímetro másico;
- una alimentación de sustancia inerte (aquí nitrógeno) controlada por un caudalímetro másico;
- 20 - una alimentación de la doble envolvente con un fluido transmisor de calor cuya temperatura se regula por un baño termostático;
- un sistema de evacuación de los productos de la reacción que permita efectuar los análisis necesarios para el cálculo de las tasas de conversión del CTFE y del H₂ de una parte y de la selectividad en VF₃, de otra parte.

La tabla nº 1 reúne las condiciones operativas y los resultados obtenidos con diferentes tipos de carga catalítica.

25 Las características físicoquímicas de los catalizadores ensayados son las siguientes:

Catalizadores sobre Al₂O₃: superficie BET aproximadamente 5 m²/g y volumen poroso < 0,1 cm³/g.

Catalizador sobre C: superficie BET aproximadamente 1600 m²/g y volumen poroso aproximadamente de 1 cm³/g.

Catalizador	Nº de ensayo	Volumen lecho catalítico (ml)	Caudal H ₂ (NI/h)	Caudal CTFE (NI/h)	Caudal N ₂ (NI/h)	Tiempo de contacto (s)	Temperatura doble envolvente (°C)	Conversión CTFE %	Selectividad VF ₃ %
0,2% Pd/Al ₂ O ₃	1	100	8,6	8,6	0	21	100	48	56,5
	2	100	8,6	8,6	0	21	20	22	74,5
	3	100	8,6	8,6	0	21	50	49,2	52,1
	4	100	25,7	26	0	7	25	43	60,4
	5	100	12,9	13	13	9	15	22,6	80,1
	6	100	25,7	26	0	7	15	17,6	85,2
2,2% Pd/Al ₂ O ₃	7	100	4,3	8,6	0	28	80	94	34,8
	8	100	4,3	4,3	0	42	80	39	43,2
	9	100	4,3	8,6	0	28	50	94	32,6
	10	100	4,3	4,3	0	42	20	44	72,1
	11	100	6	6	6	20	6	34	76,2
	12	100	8,5	6,5	0	24	20	36	64,7
1% Ru/C	13	100	8,6	8,6	0	21	50	0,7	0,9
	14	100	8,6	8,6	0	21	250	16,2	67,4
0,8%Pd + 10% Cu / Al ₂ O ₃	15	100	8,6	8,6	0	21	25	0	0
	16	100	8,6	8,6	0	21	350	8	70

Tabla 1

Ejemplo 2. Ejecución del procedimiento según la invención

La instalación micropiloto esquematizada en la figura 1 se hizo de la siguiente manera:

- 5 - se cargan 4 reactores de hidrogenolisis (A), constituido cada uno por un tubo metálico inoxidable de longitud 1200 mm y un diámetro de 25 mm, equipado con una doble envolvente en toda la longitud del tubo, con la mezcla siguiente:
 - 66 ml (110 g) de corindón;
 - 275 ml (436 g) de catalizador al 0,2% de Pd/Al₂O₃ (superficie BET = 5,3 m²/g y un volumen poroso < 1 cm³/g);
 - 45 ml (78 g) de corindón.
- 10 - se reduce la composición catalítica a 250°C durante 6 horas por un caudal de 1 mol/h de hidrógeno.
- se alimenta a continuación la doble envolvente de cada reactor mediante un fluido transmisor de calor termostatzado a 25°C
- Se alimenta cada reactor con 1 mol/h de CTFE y 1 mol/h de hidrógeno. También es igualmente posible alimentar los reactores con un gas inerte (aquí nitrógeno).
- 15 El tiempo de contacto calculado como relación entre el volumen en litros de catalizador y la suma de los caudales de los reactivos en litros normales por segundo, es del orden de 22 segundos.
 Los gases que salen de los 4 reactores se reúnen y se introducen por la base de una columna de separación de los hidrácidos (B) constituida por un tubo de polímero fluorado de 355 mm de longitud y 40 mm de diámetro y provisto de anillos de polímero fluorado de 4 mm de diámetro y 5 mm de longitud.
- 20 La columna de separación es alimentada en continuo con agua a un caudal de 10 l/h.
 El agua cargada con hidrácido se elimina a continuación a pie de la columna de separación. Los productos de la reacción así desembarazados de los hidrácidos se dirigen a continuación hacia una sección de secado (C) constituida por dos tubos metálicos inoxidables con una longitud de 800 mm y 50 mm de diámetro, montados en serie, y rellenos con tamiz molecular de tipo siliporita 3A.
- 25 Los gases así secados se dirigen a continuación hacia una columna de absorción (D) constituida por un tubo metálico inoxidable de 700 mm de longitud y 40 mm de diámetro, equipado de una doble envolvente y provisto de anillos de vidrio de 4,3 mm de diámetro y 4,5 mm de longitud. La columna de absorción es alimentada en cabeza con etanol por medio de una bomba cuyo caudal es de 8 litros/hora. La doble envolvente de la columna de absorción es alimentada con un fluido transmisor de calor a -25°C.
- 30 El hidrógeno y las sustancias inertes salen en cabeza de la columna de absorción mientras que los productos de la reacción, disueltos en etanol, salen al pie de la columna y se dirigen hacia una sección de desorción (E) constituida por una columna de vidrio de una longitud de 250 mm y 18 mm de diámetro, provista de anillos de vidrio de 4,3 mm de diámetro y 4,5 mm de longitud, y de un matraz de vidrio de 1 litro en el cual el etanol se lleva a ebullición gracias a un calentador de matraces.
- 35 Los productos orgánicos procedentes de la reacción se evaporan y abandonan la sección de desorción por la cabeza de la columna mientras que el etanol, desembarazado de las sustancias orgánicas, es captado por la bomba para ser eliminado en cabeza de la columna de absorción (D).
 La mezcla de productos orgánicos procedentes de la sección de desorción se dirige a continuación hacia la sección de destilación (F) constituida por una sección de concentración con una columna de 15 platos de tipo OLDRSHAW de 28 mm de diámetro, y una sección de agotamiento con una columna de 5 platos de tipo OLDRSHAW de 28 mm de diámetro.
- 40 El hervidor de esta destilación está constituido por un depósito de vidrio equipado con una doble envolvente alimentada por un fluido transmisor de calor a -30°C. Los productos pesados indeseables y el CTFE no convertido se extraen de forma continua de manera que se mantenga un nivel constante en el hervidor.
- 45 A la columna de concentración se superpone un refrigerante de vidrio alimentado por un fluido transmisor de calor a -75°C. El VF₃ puro se recupera en cabeza del intercambiador que se comporta como un desflegmador y se dirige por último hacia la sección de entrada (G) constituida por recipientes metálicos inoxidables equipados con dobles envolventes alimentadas por un fluido transmisor de calor mantenido a -80°C.
- 50 La tabla 2 reúne los resultados de las campañas de producción de VF₃ en este micropiloto en funcionamiento continuo.

Ensayos	Caudal de alimentación por reactor			Hidrogenolisis			ABSORCION		DESTILACION		Resultados		
	Caudal H ₂ NI/h	Caudal CTFE NI/h	Caudal N ₂ NI/h	Número de reactor	T°C doble envolvente	Tiempo de contacto (s)	T°C doble envolvente	Caudal etanol (kg/h)	T°C hervidor	T°C intercambiador	Duración producción	Producción VF ₃	Pureza VF ₃ % peso
1	22,4	22,4	0	2	25	22,1	-20	3	-26	-72	39	38,1	98,65
2	22,4	22,4	0	4	25	22,1	-25	4	-26	-78	40	67,5	98,96
3	22,4	22,4	2	4	25	21,2	-25	4	-23	-75	70	92,5	98,7

Tabla 2

En el ensayo nº 1, solo dos tubos de hidrogenolisis son alimentados por CTFE e hidrógeno. Un caudal de etanol de la sección de absorción de 3 kg/h a -20°C es suficiente para separar las sustancias orgánicas del hidrógeno no convertido. En la sección de destilación, una temperatura del intercambiador de -72°C permite alcanzar una pureza del VF₃ de 98,65%. La productividad de VF₃ es de 38,1 g/h, que representa un rendimiento bruto de 23,8% en relación con el CTFE introducido.

En el ensayo nº 2, 4 tubos de hidrógenolisis funcionan en paralelo y alimentan el resto de la instalación. Teniendo en cuenta el caudal de sustancias orgánicas a tratar, la sección de absorción es alimentada con 4 kg/h de etanol refrigerado a -25°C. En la sección de destilación, el intercambiador de cabeza es alimentado con un fluido transmisor de calor a -78°C lo que permite alcanzar una pureza del VF₃ de 98,96%. La productividad de la instalación conducida en estas condiciones es de 67,5 g/h de VF₃, o bien un rendimiento bruto de 21% en relación al CTFE alimentado.

En el ensayo nº 3, los 4 tubos de hidrogenolisis se alimentan con el nitrógeno, además de los reactivos (CTFE y H₂). La presencia de nitrógeno no modifica la eficacia de la separación de la sección de absorción alimentada con 4 kg/h de etanol a -25°C. Las condiciones de la sección de destilación se modifican de manera a aumentar la tasa de recuperación del VF₃. Así, con una temperatura en el hervidor de -23°C y un intercambiador en cabeza a -75°C la productividad es de 92,5 g/h de VF₃ con una pureza de 98,7%. El reciclado del CTFE no convertido permite, en estas condiciones, alcanzar un rendimiento bruto de 57,8% en relación al CTFE utilizado.

Ejemplo 3. Preparación de un copolímero de VF₂ - VF₃

396 g de VF₃ y 750 g de VF₂ se cargan en un reactor que contiene 1862 g de agua desmineralizada, 0,34 g de metilhidroxipropil celulosa y 1,8 g de peroxidicarbonato de dipropilo. El reactor se lleva ahora a la temperatura de 44°C. La reacción se inicia y se traduce en una caída de la presión del reactor, que se compensa por inyección continua de agua. Cuando se han introducido 700 g de agua, se detiene la inyección de agua y la presión cae hasta 65 bar. Entonces se calienta el reactor a 65°C y la presión continúa cayendo. Cuando la presión alcanza 38 bar, el reactor se pone en refrigeración, después se vacía. La mezcla de reacción recogida se filtra y la torta obtenida se lava 5 veces en 3 l de agua limpia antes de ser secada en estufa a 70°C hasta un peso constante. La composición de la resina, analizada por RMN 1H, se encuentra igual a 31,2% molar en VF₃. La caracterización térmica por DSC revela una resina ferroeléctrica con una transición de Curie de 99,8°C y una temperatura de fusión de 151,2°C.

Ejemplo 4. Preparación de un terpolímero de VF₂ - VF₃ - CFE

Una carga inicial de 360 g de una mezcla compuesta por 68% molar de VF₂ y 32% molar de VF₃ se introduce en un reactor agitado de 4 l cargado con 2,5 l de agua desmineralizada. El reactor se lleva a una temperatura de 44°C, después se inyecta el iniciador de polimerización en forma de una mezcla con agua mediante una bomba de alta presión. Se inyecta entonces una cantidad suplementaria de agua para llevar el reactor a una presión próxima a 90 b. La reacción de polimerización se inicia y tiene tendencia a hacer caer la presión. Ésta se mantiene constante por inyección bajo presión de una mezcla secundaria de monómeros, comprimida. Esta mezcla tiene la composición molar siguiente: 58,15% VF₂, 27,31% de VF₃ y 14,54% de CFE. Durante la polimerización la temperatura en el interior del reactor se mantiene a un valor comprendido entre 44 y 51°C. La reacción se prolonga durante

aproximadamente 7 h hasta que el caudal de inyección de la mezcla secundaria disminuye por debajo de 20 g/h. El polímero, recuperado en forma de un polvo sólido en suspensión en agua, tiene la composición molar siguiente, evaluada en combinación con el análisis por RMN 19F y la dosificación elemental del elemento cloro:

- VF₂ : 61,9%
- 5 - VF₃ : 29,4%
- CFE : 8,7%

Su masa molar media en número es de 350.000 g/mol y su temperatura de fusión es de 122,1°C.

Ejemplo 5. Preparación de un terpolímero de VF₂ - VF₃ - CTFE a partir de mezclas de VF₃ – CTFE procedentes directamente de la destilación del VF₃

- 10 En un reactor agitado de 3,5 l que contiene 2,7 l de agua desionizada y 0,4 g de éster celulósico como agente dispersante se cargan 327 g de VDF, 163 g de TrFE y 10 g de CTFE. Los 10 g de CTFE procedentes del TrFE preparado según la invención con una regulación de las condiciones de la destilación conducen a un contenido de 4% molar de CTFE en el TrFE, dosificado por cromatografía de gas. El reactor se lleva entonces a la temperatura de 46°C. A continuación se inyecta el iniciador peroxidicarbonato, y se inicia la reacción. El consumo de los monómeros
- 15 induce una disminución de la presión que se compensa por inyección continua de una mezcla de VDF-TrFE-CTFE a una presión comprendida entre 80 y 110 bar. La mezcla, cuya composición molar es respectivamente 67/26/1, se preparó a partir de VDF puro y TrFE que contiene 21% molar de CTFE, obtenido por el procedimiento de la invención, y con una regulación del iodo en las condiciones de destilación. Cuando se ha introducido en el reactor una cantidad de 500 g de mezcla, se detiene la inyección y se deja que la presión caiga durante 40 minutos.
- 20 Entonces el reactor se enfría y se desgasifica de los monómeros residuales, después el producto en forma de suspensión (slurry) se descarga del reactor. El "slurry" se filtra, se lava varias veces con agua pura desionizada, se filtra una última vez y, después, el polvo húmedo se pone a secar en estufa a 70°C. Se recuperan 720 g de polvo seco. El análisis por RMN 1H y 19 F producido revela la composición molar siguiente:

VF₂: 69,8%

- 25 TrFE: 26,5%

CTFE: 3,7%.

Reivindicaciones

1. Procedimiento de fabricación de trifluoroetileno (VF_3) a partir de clorotrifluoroetileno (CTFE), comprendiendo este procedimiento las siguientes etapas realizadas a presión atmosférica:
 - 5 i) introducir en un reactor una mezcla gaseosa A constituida por hidrógeno, CTFE y eventualmente un gas inerte, sobre un lecho de catalizador a base de un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte, siendo la relación molar H_2/CTFE de 0,5/1 a 2/1, que después de un tiempo de contacto suficiente conduce a la obtención de una mezcla gaseosa B constituida por los productos de reacción que comprenden VF_3 y subproductos orgánicos, así como H_2 , dicho gas inerte y CTFE no consumidos, e hidrácidos;
 - 10 ii) eliminar los hidrácidos presentes en la mezcla B por lavado con agua seguido por un lavado con una base diluida, después secado, que conduce a la recuperación de una mezcla gaseosa C constituida por productos de reacción que comprenden VF_3 y subproductos orgánicos, así como H_2 , dicho gas inerte y CTFE no consumidos;
 - 15 iii) pasar la mezcla gaseosa C a una columna en contracorriente de un disolvente, a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, que conduce a la obtención, por una parte de hidrógeno y gas inerte y, por otra parte de una mezcla constituida por productos orgánicos disueltos en dicho disolvente;
 - iv) desorción, por calentamiento hasta la ebullición, de los productos orgánicos disueltos en el disolvente con objeto de obtener, por una parte el disolvente, que será reciclado por absorción y, por otra parte una mezcla D constituida por los productos de reacción exentos de hidrógeno y gas inerte;
 - 20 v) destilar dicha mezcla D de productos orgánicos, que conduce a la recuperación del VF_3 en cabeza de la columna, y de una mezcla E a pie de la columna, constituida por CTFE no convertido, así como por los subproductos de la reacción;
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende una etapa suplementaria vi) de destilación de dicha mezcla E en una segunda columna con objeto de recuperar y reciclar el CTFE no convertido, en cabeza de la columna y eliminar los subproductos de la reacción a pie de esta segunda columna.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende una etapa suplementaria de almacenamiento del VF_3 obtenido en la etapa v) en presencia de una cantidad de limoneno suficiente para estabilizarlo a una temperatura de máximo 50°C .
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual dicho metal se deposita sobre un soporte de alúmina o de carbón activo.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el catalizador es a base de Pd depositado sobre un soporte de alúmina.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el disolvente utilizado en la etapa iii) es un alcohol que porta 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente etanol.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el secado de la mezcla B después de la eliminación de los hidrácidos se hace sobre un tamiz molecular tal como siliporita.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual dicho gas inerte es nitrógeno, alcanzando la relación molar nitrógeno/ H_2 0/1 a 2/1 y preferentemente 0/1 a 1/1.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el cual dicho reactor tiene una doble envolvente repleta con un fluido transmisor de calor cuya temperatura se mantiene entre 25 y 50°C .
10. Procedimiento de preparación de un copolímero o terpolímero fluorado que comprende como monómero el VF_3 y como comonómero al menos una olefina parcial o totalmente fluorada, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas de preparación del VF_3 realizadas a presión atmosférica:
 - 45 i) introducir en un reactor una mezcla gaseosa A constituida por hidrógeno, CTFE y eventualmente un gas inerte, sobre un lecho de catalizador a base de un metal del grupo VIII depositado sobre un soporte, siendo la relación molar H_2/CTFE de 0,5/1 a 2/1, lo que conduce después de un tiempo de contacto suficiente a la obtención de una mezcla gaseosa B constituida por los productos de reacción que comprenden VF_3 y subproductos orgánicos, así como H_2 , dicho gas inerte y CTFE no consumidos, e hidrácidos;
 - 50 ii) eliminar los hidrácidos presentes en la mezcla B por lavado con agua seguido por un lavado con una base diluida, después secado, que conduce a la recuperación de una mezcla gaseosa C constituida por productos de reacción que comprenden VF_3 y subproductos orgánicos, así como H_2 , dicho gas inerte y CTFE no consumidos;

- iii) pasar la mezcla gaseosa C a una columna en contracorriente de un disolvente, a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, que conduce a la obtención, por una parte de hidrógeno y gas inerte y, por otra parte de una mezcla constituida por productos orgánicos disueltos en dicho disolvente;
- 5 iv) desorción, por calentamiento hasta la ebullición, de los productos orgánicos disueltos en el disolvente con objeto de obtener, por una parte el disolvente, que será reciclado por absorción y, por otra parte una mezcla D constituida por los productos de reacción exentos de hidrógeno y de gas inerte;
- v) destilar dicha mezcla D de productos orgánicos, que conduce a la recuperación del VF_3 en cabeza de la columna, y de una mezcla E a pie de la columna, constituida por CTFE no convertido, así como de subproductos de la reacción;
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual dicha olefina se selecciona entre el tetrafluoroetileno, el clorotrifluoroetileno, el hexafluoropropileno, el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno, el fluoruro de vinilo, el fluoruro de vinilideno, el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y el 1,1-clorofluoroetileno.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, que conduce a la obtención del terpolímero $\text{poli}(\text{VF}_3\text{-VF}_2\text{-CFE})$.
- 15 13. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual siendo dicha olefina el CTFE, el procedimiento conduce al final de la etapa v) a la obtención de una mezcla de VF_3 y CTFE en cabeza de la columna de destilación.

20

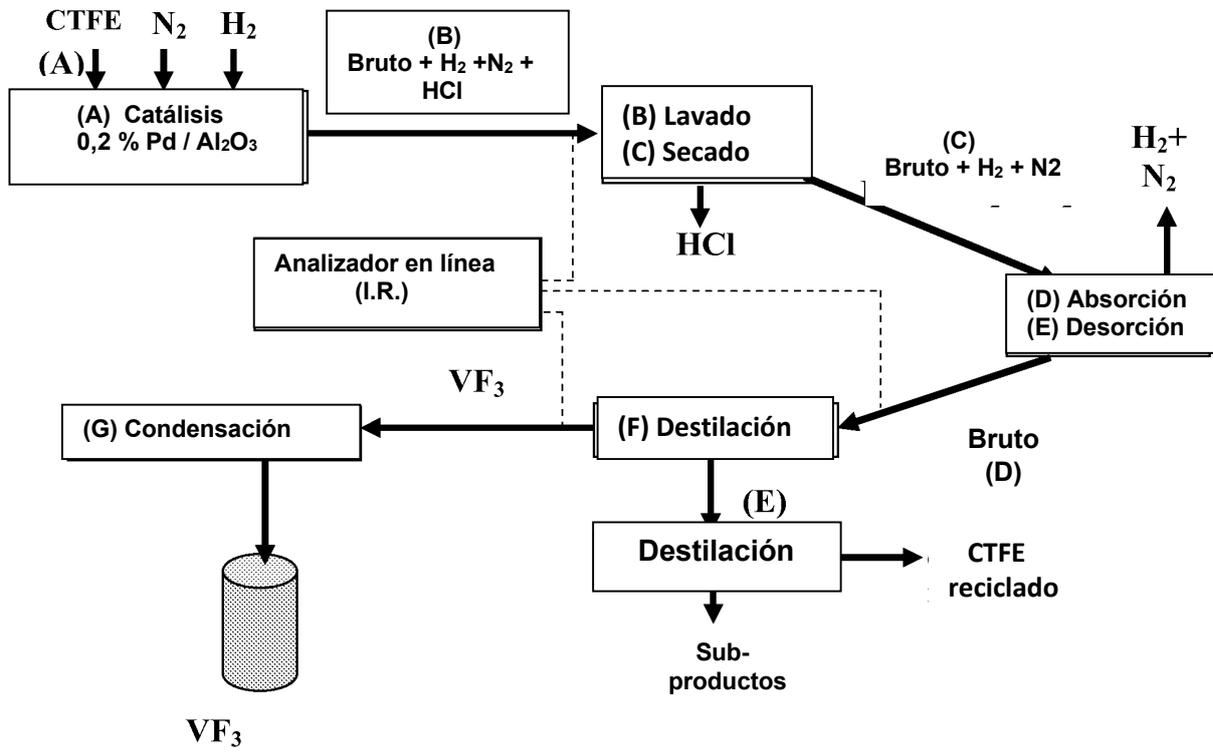


Fig. 1

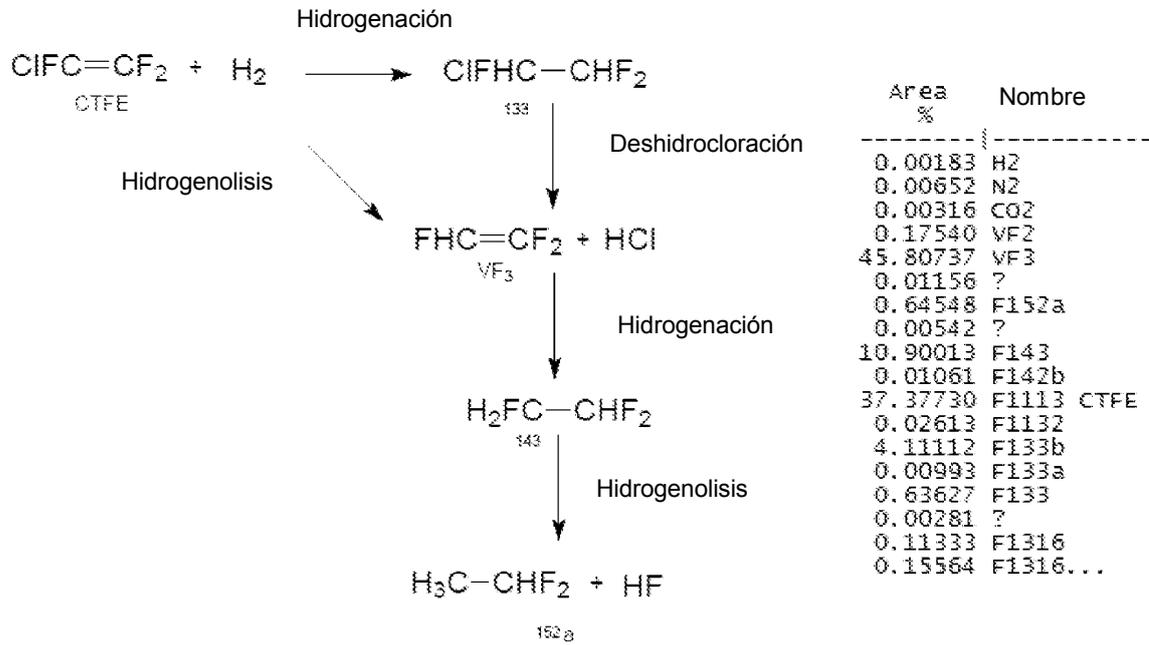


Fig. 2