

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 527**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 17/357 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 21/20 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2017 PCT/FR2017/050635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17174889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2017 E 17717778 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3440040**

54 Título: **Procedimiento de preparación de hexafluorobutadieno**

30 Prioridad:

04.04.2016 FR 1652921

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

28.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, GRÉGORY y
TEISSIER, RÉMY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 784 527 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 hexafluorobutadieno

Campo técnico

5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de hexafluorobutadieno. En particular, la invención se refiere a la preparación de hexafluorobutadieno a partir de hexaclorobutadieno.

Antecedentes tecnológicos de la invención

Los compuestos fluorados tienen un gran potencial en numerosos campos de aplicación. Sin embargo, el uso de numerosos compuestos está limitado debido a su método de preparación a veces costoso y/o difícil de implementar.

10 Por ejemplo, el hexafluorobutadieno se usa en el grabado de componentes electrónicos. Su preparación se realiza mediante varios procedimientos que recurren a reacciones de acoplamiento de C_2 con flúor F_2 . Los productos de partida a menudo son compuestos orgánicos fluorados que contienen uno o varios átomos de otro halógeno. Se conoce en particular por el documento US 8.536.387 la preparación de hexafluorobutadieno por acoplamiento de tricloroetileno en presencia de flúor F_2 seguido de una serie de etapas que alternan la deshidrocloración y la fluoración por F_2 . Este tipo de reacción tiende a generar numerosos productos secundarios lo que disminuye el rendimiento global del procedimiento.

15 Se conoce también por el documento GB 798.407 la preparación de hexafluorobutadieno en cuatro etapas (1) dimerización térmica del 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno en 1,3,4,4-tetracloro-1,2,3,4-tetrafluorobuteno-1, (2) cloración del 1,3,4,4-tetracloro-1,2,3,4-tetrafluorobuteno-1 en 1,1,2,3,4,4-hexacloro-1,2,3,4-tetrafluorobutano, (3) fluoración del 1,1,2,3,4,4-hexacloro-1,2,3,4-tetrafluorobutano en 1,2,3,4-tetracloro-1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, y (4) deshidrocloración del 1,2,3,4-tetracloro-1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano en hexafluorobutadieno.

20 Otra vía de síntesis consiste en llevar a cabo reacciones de fluoración del hexaclorobutadieno en fase líquida. Sin embargo, estas reacciones no permiten la fluoración total del hexaclorobutadieno para formar hexafluorobutadieno. Se conoce en particular por el documento US 3.287.425 la descripción de la fluoración del hexaclorobutadieno en presencia de fluoruro de potasio para formar una mezcla de 2,2-dicloroperfluoropropano y de 2-cloro-2-hidroperfluoropropano.

La patente US 2.844.636 describe un procedimiento de preparación del 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, de derivados clorados y bromados de este y del perfluorobutadieno.

30 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de permitir la preparación de hexafluorobutadieno por reacciones selectivas y asequibles.

Resumen de la invención

Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de hexafluorobutadieno que comprende las etapas de:

- 35 a) Hidrodescloración del hexaclorobutadieno para formar un primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno y opcionalmente hexaclorobutadieno que no ha reaccionado,
- b) Fluoración de dicho primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno obtenido en la etapa a), para formar un segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano,
- 40 c) Deshidrogenación de dicho segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano para formar un tercer flujo que comprende hexafluorobutadieno.

Según una realización preferida, la etapa b) de fluoración se puede realizar en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^{x+}F_x$, en la que A es un catión y F indica un ion fluoruro F^- .

Preferiblemente, la etapa b) de fluoración se puede realizar en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^{x+}F_x$, en la que A es H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr o Ba; y x es 1 o 2.

45 Según una realización preferida, la etapa b) de fluoración se puede llevar a cabo en fase líquida, en presencia de un disolvente polar aprótico y un agente de fluoración de fórmula $A^{x+}F_x$, en la que A es Li, Na, K, Mg o Ca; y x es 1 o 2; ventajosamente el disolvente polar aprótico se selecciona del grupo que consiste en un éter, una amida, una amina, un sulfóxido, una cetona, un nitrilo o un éster.

50 Según una realización preferida, el disolvente orgánico polar aprótico puede tener un punto de ebullición superior a $100^{\circ}C$ a presión atmosférica.

Según otra realización preferida, la etapa de fluoración b) se puede llevar a cabo en fase gaseosa en presencia de un catalizador y HF.

Según otra realización preferida, la etapa de fluoración b) se puede llevar a cabo en fase líquida en presencia de HF, ventajosamente en presencia de un catalizador de halógenos de metales o de un líquido iónico.

- 5 Según una realización preferida, se produce también ácido clorhídrico durante la etapa de fluoración; dicho segundo flujo producido en la etapa b) comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, ácido clorhídrico y opcionalmente agente de fluoración que no ha reaccionado; ventajosamente el segundo flujo obtenido en la etapa b) se separa en una primera corriente que comprende ácido clorhídrico y opcionalmente el agente de fluoración que no ha reaccionado y en una segunda corriente que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano. En este caso, dicha segunda corriente que
10 comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano corresponde a dicho segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano mencionado en la etapa c) del presente procedimiento.

Según una realización preferida, el hexafluorobutadieno formado en la etapa c) se puede recuperar y someter a una etapa de destilación.

Según una realización preferida, la etapa a) se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno.

- 15 Según una realización, la etapa a) se puede llevar a cabo en fase gaseosa a una temperatura superior al punto de ebullición del hexaclorobutadieno.

Según una realización preferida, la etapa c) se puede llevar a cabo por i) cloración de dicho segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano y después ii) descloración del producto obtenido en i) en presencia de un reactivo metálico que comprende cinc. Preferiblemente el producto obtenido en i) es el 1,2,3,4-tetracloroperfluorobutano.
20

Descripción detallada de la invención

Según un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de hexafluorobutadieno. Dicho procedimiento comprende las etapas sucesivas de hidrodeshloración, fluoración y deshidrogenación. Más en particular, dicho procedimiento comprende las etapas de:

- 25 a) Hidrodeshloración del hexaclorobutadieno para formar un primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno y opcionalmente hexaclorobutadieno que no ha reaccionado,
b) Fluoración de dicho primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno obtenido en la etapa a), para formar un segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano,
30 c) Deshidrogenación de dicho segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano para formar un tercer flujo que comprende hexafluorobutadieno.

Cada etapa del presente procedimiento se puede llevar a cabo en uno o varios reactores dispuestos en serie. El presente procedimiento se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Cuando se usa un catalizador en una de las etapas del procedimiento, dicho catalizador se puede regenerar alternando con la ejecución de la etapa del procedimiento referido.

- 35 Según una realización preferida, la etapa de hidrodeshloración del hexaclorobutadieno realizada en la etapa a) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno. Preferiblemente, el hidrógeno se introduce en cantidad estequiométrica o superior a la estequiométrica.

Según una realización preferida, la etapa a) se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida. Cuando la etapa a) se lleva a cabo en fase gaseosa, esta se puede llevar a cabo a una temperatura superior al punto de ebullición del hexaclorobutadieno. En particular, cuando la etapa a) se lleva a cabo en fase gaseosa, esta se puede llevar a cabo a una temperatura superior a 220°C, preferiblemente superior a 250°C, en particular superior a 270°C. En particular, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa a) está comprendida entre 220°C y 400°C, preferiblemente entre 240°C y 370°C.
40

Preferiblemente, la etapa a) de dicho procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador soportado o no, comprendiendo dicho catalizador un metal de transición seleccionado entre los metales de las columnas 4 a 11 de la tabla periódica. Preferiblemente, dicho catalizador comprende un metal de transición seleccionado entre el níquel, cobalto, hierro, rutenio, rodio, paladio, renio, platino, cobre, iridio, osmio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, cinc o una mezcla de estos. En particular, dicho catalizador comprende un metal de transición seleccionado entre el níquel, cobalto, hierro, rutenio, rodio, paladio, renio, platino, cobre y cinc o una mezcla de estos.
45

Preferiblemente, el catalizador puede estar soportado. El soporte puede ser carbón activo, sílice o estar constituido por aluminio, por ejemplo alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio, tales como halógenos de aluminio y oxihalógenos de aluminio, descritos por ejemplo en el documento US 4.902.838. Preferiblemente, el soporte puede
50

ser carbón activo, alúmina, sílice o aluminosilicato.

Preferiblemente, el soporte puede tener una superficie específica superior a 50 m²/g, ventajosamente superior a 75 m²/g, preferiblemente superior a 100 m²/g, en particular superior a 125 m²/g, y más en particular superior a 150 m²/g.

5 Preferiblemente, el catalizador usado para la reacción de hidrodeshloración puede estar en forma sólida, preferiblemente en forma de pastilla. En particular, el catalizador puede estar depositado sobre un lecho fijo.

10 Según una realización particular, dicho catalizador usado en la etapa a) del presente procedimiento comprende níquel, cobalto, hierro, rutenio, rodio, paladio, renio, platino, cobre o cinc o una mezcla de estos, disperso sobre un soporte de superficie específica superior a 150 m²/g, en particular el soporte es sílice, alúmina o un aluminosilicato. De forma preferida, dicho catalizador usado en la etapa a) del presente procedimiento comprende níquel, cobalto, hierro, paladio, platino o cobre o una mezcla de estos, disperso sobre un soporte de superficie específica superior a 150 m²/g, en particular el soporte es sílice, alúmina o un aluminosilicato.

El contenido en peso del metal en el catalizador está comprendido entre 0,01% y 5% en peso, ventajosamente entre 0,05% y 3% en peso, preferiblemente entre 0,1% y 2% en peso.

15 El tiempo de contacto entre el catalizador y los reactivos de la etapa a) está comprendido entre 2 s y 60 s, ventajosamente entre 2 s y 45 s, preferiblemente entre 5 s y 30 s y en particular entre 5 s y 20 s.

La etapa a) del presente procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de un gas inerte, ventajosamente en presencia de nitrógeno, helio o argón, preferiblemente en presencia de nitrógeno.

20 Preferiblemente, el hexaclorobutadieno se vaporiza antes de introducirlo en el reactor de hidrodeshloración. En particular, el hexaclorobutadieno, después de vaporización, se mezcla con hidrógeno y opcionalmente con un gas inerte. Preferiblemente, el hexaclorobutadieno, después de vaporización, se mezcla con hidrógeno y nitrógeno. Esta mezcla se puede realizar antes de la introducción en el reactor de hidrodeshloración o la mezcla se puede realizar directamente en el reactor de hidrodeshloración.

25 Preferiblemente, el hidrógeno se introduce con un caudal comprendido entre 0,001 moles/h y 5 moles/h, ventajosamente entre 0,005 moles/h y 0,5 moles/h. Preferiblemente, el hexaclorobutadieno se introduce con un caudal comprendido entre 0,001 moles/h y 5 moles/h, ventajosamente entre 0,005 moles/h y 0,5 moles/h.

Según una realización preferida, además del 1,2,3,4-tetraclorobutadieno, dicho primer flujo obtenido en la etapa a) comprende HCl, hidrógeno que no ha reaccionado y opcionalmente nitrógeno.

Ventajosamente, se lleva a cabo una etapa de separación del flujo de productos obtenido en la etapa a) antes de la etapa b).

30 Preferiblemente dicha etapa de separación comprende la formación de una corriente que comprende HCl, hidrógeno que no ha reaccionado y opcionalmente nitrógeno y una segunda corriente que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno; en particular esta segunda corriente se usa en la etapa b).

35 Alternativamente, la etapa a) del presente procedimiento se puede llevar a cabo en fase líquida. Preferiblemente, la etapa a) se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente. En esta realización, la etapa a) del presente procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70°C a 200°C. Ventajosamente, el disolvente usado puede ser un disolvente que no reacciona con el hidrógeno en las condiciones de operación de la etapa a) cuando esta se lleva a cabo en fase líquida. Preferiblemente, el disolvente puede ser un éter, un éster o un hidrocarburo.

40 El hidrocarburo puede ser un alcano de fórmula C_nH_{2n+2} en la que n es un número entero de 5 a 20. El término "éter" se refiere a un compuesto de fórmula R¹-O-R² en la que R¹ y R² representan independientemente entre sí un alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₂-C₁₅, en particular C₃-C₁₀; un arilo C₆-C₁₈; un cicloalquilo C₃-C₂₀. El término "alquilo" indica un radical monovalente que proviene de un alcano, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono. El término "cicloalquilo" indica un radical monovalente que proviene de un cicloalcano que comprende de 3 a 20 átomos de carbono. El término "arilo" indica un radical monovalente que proviene de un areno que comprende de 6 a 18 átomos de carbono. El término "éster" se refiere a un compuesto de fórmula R¹-C(O)-O-R² en la que R¹ y R² representan independientemente entre sí un alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₂-C₁₅, en particular C₃-C₁₀; un arilo C₆-C₁₈; un cicloalquilo C₃-C₂₀.

En esta realización alternativa, el hidrógeno se introduce en cantidad superior a la estequiométrica.

50 Preferiblemente, la reacción se realiza durante un tiempo comprendido entre 30 minutos y 10 horas, ventajosamente entre 45 minutos y 7 horas, en particular entre 1 hora y 4 horas.

Preferiblemente, en esta realización alternativa, la etapa a) se lleva a cabo en un autoclave con agitación. Al final de la etapa a), el autoclave se descomprime. Se puede introducir en el autoclave un flujo de nitrógeno antes de la

recuperación de la mezcla de reacción. Esta última se puede concentrar antes de llevar a cabo la etapa b) del presente procedimiento con ella.

La etapa b) del presente procedimiento es una reacción de fluoración que se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida.

5 Según una primera realización, la etapa de fluoración b) se lleva a cabo en fase gaseosa.

Ventajosamente, la etapa b) de fluoración se puede llevar a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^+F_x^-$, en la que A es un catión y F indica un ion fluoruro F^- . Preferiblemente, la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^+F_x^-$, en la que A es H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr o Ba; y x es 1 o 2.

10 La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador sólido soportado o no. El catalizador puede ser un ácido de Lewis. Por ejemplo, el catalizador es de un metal que comprende un óxido de metal de transición o un halogenuro o un oxihalogenuro de dicho metal, o el catalizador es un ácido de Lewis de un metal que comprende aluminio, titanio, niobio, tántalo, estaño, antimonio, níquel, cinc, hafnio, circonio o hierro.

15 Preferiblemente, el agente de fluoración es HF. La relación molar entre el ácido fluorhídrico y dicho primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno obtenido en la etapa a) está comprendida entre 1 y 100, preferiblemente entre 2 y 70, en particular entre 5 y 55.

Según una realización preferida, la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa b) de fluoración está comprendida entre 100°C y 450°C, ventajosamente entre 125°C y 400°C, preferiblemente entre 150°C y 380°C.

20 Según una realización preferida, la etapa b) de fluoración en fase gaseosa se lleva a cabo a una presión comprendida entre 1 y 20 barg, ventajosamente entre 2 y 15 barg, preferiblemente entre 3 y 10 barg.

Preferiblemente, la etapa b) del presente procedimiento se puede llevar a cabo a una temperatura de 150°C a 380°C, a una presión de 3 a 10 barg, y con una relación molar entre el HF y el 1,2,3,4-tetraclorobutadieno que comprende obtenido en la etapa a) de 5 a 55.

25 Según una realización preferida, se produce también ácido clorhídrico durante la etapa b) de fluoración. Ventajosamente, el ácido clorhídrico se separa de dicho segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, preferiblemente, esta separación se realiza previamente a la etapa c), es decir antes de llevar a cabo la deshidrogenación de dicho segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano obtenido en la etapa b) de fluoración.

30 Según una realización particular, cuando el agente de fluoración es el ácido fluorhídrico, dicho segundo flujo comprende HF, HCl y el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano. Ventajosamente, los productos procedentes de la etapa b) se separan en una primera corriente que comprende HF y HCl y una segunda corriente que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, preferiblemente antes de la etapa c). Por lo tanto, dicha segunda corriente puede ser dicho segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano usado en la etapa c) del presente procedimiento.

Según una segunda realización, la etapa b) de fluoración se puede llevar a cabo en fase líquida.

35 Según una realización preferida, la etapa de fluoración b) se lleva a cabo en fase líquida, en presencia de HF. Ventajosamente, esta etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador de halogenuros de metales o de un líquido iónico.

40 Según una realización preferida, dicho catalizador puede ser de halogenuros de metales, en el que el metal se selecciona entre el grupo que consiste en aluminio, titanio, niobio, tántalo, estaño, antimonio, níquel, cinc, hafnio, circonio o hierro.

Según una realización preferida, dicho catalizador puede ser un líquido iónico. El líquido iónico puede proceder de un ácido de Lewis de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, titanio, niobio, tántalo, estaño, antimonio, níquel, cinc, hafnio, circonio o hierro. El líquido iónico es una sal acuosa que tiene un carácter iónico, y que es líquida a temperaturas moderadas, preferiblemente a temperaturas inferiores a 120°C.

45 Preferiblemente, el líquido iónico se obtiene por reacción entre al menos un halogenuro o un oxihalogenuro de metales seleccionados entre el grupo que consiste en aluminio, titanio, niobio, tántalo, estaño, antimonio, níquel, cinc, hafnio, circonio o hierro, con una sal de fórmula general Y^+A^- en la que A^- representa un anión de tipo halogenuro o un anión de tipo hexafluoruro de antimonio, e Y^+ representa un catión de tipo amonio cuaternario, un catión de tipo fosfonio cuaternario o un catión de tipo sulfonio ternario. El término "halogenuro" se refiere a un anión cloruro, bromuro, yoduro o fluoruro o una mezcla de estos. Se pueden mencionar más en particular cloruros, fluoruros o clorofluoruros de las siguientes fórmulas:

50 $TiCl_xF_y$ con $x+y = 4$ y $0 \leq x < 4$

TaCl_xF_y con x+y = 5 y 0 < x ≤ 5

NbCl_xF_y con x+y = 5 y 0 < x < 5

SnCl_xF_y con x+y = 4 y 1 < x < 4

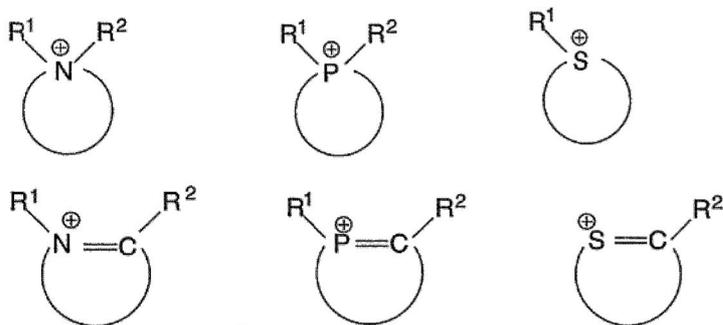
SbCl_xF_y con x+y = 5 y 0 < x < 5

- 5 Como ejemplos de dichos compuestos, se pueden mencionar los siguientes compuestos: TiCl₄, TiF₄, TaCl₅, TaF₅, NbCl₅, NbF₅, SnCl₄, SnF₄, SbCl₅, SbCl₄F, SbCl₃F₂, SbCl₂F₃, SbClF, SbF₅ y sus mezclas. Se usan preferiblemente los siguientes compuestos: TiCl₄, SnCl₄, TaCl₅+TaF₅, NbCl₅+NbF₅, SbCl₅, SbFCl₄, SbF₂Cl₃, SbF₃Cl₂, SbF₄Cl, SbF y SbCl₅+SbF₅. Se prefieren más en particular los compuestos de antimonio. Como ejemplos de ácidos de Lewis oxihalogenados, que se pueden usar según la invención, se pueden mencionar TiOCl₂, TiOF₂, SnOCl₂, SnOF₂ y SbOCl_xF_y (x+y=3).

En la sal Y⁺A⁻, el catión Y⁺ puede responder a una de las siguiente fórmulas generales:

- 15 R¹R²R³R⁴N⁺, R¹R²R³R⁴P⁺ o R¹R²R³S⁺ en las que los sustituyentes R¹ a R⁴, iguales o diferentes, indican independientemente entre sí un grupo hidrocarbilo, clorohidrocarbilo, fluorohidrocarbilo, clorofluorohidrocarbilo o fluorocarbilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, saturado o no, cíclico o no, o aromático, uno o varios de estos grupos pudiendo contener también uno o varios heteroátomos tales como N, P, S o O.

El catión amonio, fosfonio o sulfonio Y⁺ también puede formar parte de un heterociclo saturado o no, o aromático que tiene de 1 a 3 átomos de nitrógeno, fósforo o azufre, y responder a una u otra de las siguientes fórmulas generales.



en las que R¹ y R² son como se han definido previamente.

- 20 No se saldría del alcance de la presente invención usando una sal que contenga 2 o 3 sitios de amonio, fosfonio o sulfonio en su fórmula. Como ejemplos de sales Y⁺A⁻ se pueden mencionar cloruros y fluoruros de tetraalquilamonio, cloruros y fluoruros de tetraalquilfosfonio, y cloruros y fluoruros de trialquilsulfonio, cloruros y fluoruros de alquilpiridinio, cloruros, fluoruros y bromuros de dialquilimidazolio, y cloruros y fluoruros de trialquilimidazolio. Se aprecian más en particular el fluoruro o cloruro de trimetilsulfonio, cloruro o fluoruro de N-etil-piridinio, cloruro o fluoruro de N-butil-piridinio, cloruro o fluoruro de 1-etil-3-metilimidazolio, y cloruro o fluoruro de 1-butil-3-metilimidazolio.

Los líquidos iónicos según la invención se pueden preparar de forma conocida, mezclando de manera adecuada el ácido de Lewis halogenado u oxihalogenado y la sal orgánica Y⁺A⁻, en una relación molar que puede ir de 0,5:1 a 3,5:1, preferiblemente de 1:1 a 2,5:1 y más preferiblemente de 1:1 a 2:1. Está particularmente recomendada una relación molar superior a 1:1 si se desea obtener un líquido iónico ácido.

- 30 Preferiblemente, el líquido iónico puede ser de antimonio. Por ejemplo, el líquido iónico puede ser el producto de la reacción entre pentacloruro de antimonio con cloruro de etilmetilimidazolio, de manera que se obtenga en catalizador enim⁺Sb₂F₁₁⁻.

La mezcla se puede hacer en un reactor de tipo autoclave, opcionalmente enfriado para limitar la reacción exotérmica. También se puede controlar esta reacción exotérmica añadiendo progresivamente uno a uno los reactivos.

- 35 La cantidad molar de HF frente a la cantidad molar de dicho primer flujo que comprende el 1,2,3,4-tetraclorobutadieno obtenido en la etapa a) está comprendida entre 2 y 50 y preferiblemente entre 10 y 30. La duración de la reacción necesaria que depende de la cantidad de reactivos puestos en juego inicialmente y de los diferentes parámetros de operación, se puede conocer de forma experimental.

Preferiblemente, la etapa b) de fluoración en fase líquida en presencia de HF se realiza a una presión de 5 a 25 barg.

- 40 El material del reactor de fluoración debe permitir trabajar en las condiciones de presión y temperatura definidos previamente. También debe resistir la corrosión que genera el fluoruro de hidrógeno. Por lo tanto, están

particularmente indicados el acero inoxidable o aleaciones de tipo MONEL, INCONEL o HASTELLOY.

Según una tercera realización, la etapa b) de fluoración de dicho primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno obtenido en la etapa a) se puede realizar en presencia de un disolvente polar aprótico.

5 Ventajosamente, el disolvente polar aprótico se selecciona entre el grupo que consiste en un éter, una amida, una amina, un sulfóxido, una cetona, un nitrilo o un éster.

Preferiblemente, el disolvente orgánico polar aprótico se selecciona entre el grupo que consiste en 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, 1,3,5-trioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetato de etilo, acetona, propanona, 2-pentanona, butanona, acetato de n-butilo, trietilamina, piridina y acetonitrilo.

10 En particular, el disolvente orgánico polar aprótico tiene un punto de ebullición superior a 100°C a presión atmosférica. Preferiblemente, el disolvente orgánico polar aprótico es 1,3- dioxano, 1,4-dioxano, 1,3,5-trioxano, N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, propanona, 2-pentanona, butanona, dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido.

15 En esta tercera realización, la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^{x+}F_x$, en la que A es un catión y F indica un ion fluoruro F^- . Preferiblemente, la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^{x+}F_x$, en la que A es H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr o Ba; y x es 1 o 2. En particular, la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula $A^{x+}F_x$, en la que A es Li, Na, K, Mg o Ca; y x es 1 o 2.

20 Preferiblemente, la relación molar entre el agente de fluoración y dicho primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno es inferior a 8,7, ventajosamente inferior a 8,4, preferiblemente inferior a 7,8, en particular inferior a 7,5, más en particular inferior a 6,9, de manera preferida inferior a 6,6.

La etapa b) se puede llevar a cabo durante un periodo comprendido entre 1 hora y 10 horas, ventajosamente de 2 a 6 horas.

Ventajosamente, la etapa b) se puede llevar a cabo a reflujo del disolvente.

25 Preferiblemente, la etapa b) se lleva a cabo, según esta tercera realización, a una presión comprendida entre 0 y 3 barg.

Según una realización preferida, el segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano obtenido en la etapa b) según una cualquiera de las realizaciones, se puede concentrar y/o destilar. Por ejemplo, el segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano se puede destilar a presión atmosférica entre 63°C y 65°C.

30 Según la etapa c) del presente procedimiento, dicho segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano y obtenido en la etapa b), se somete a una reacción de deshidrogenación.

Según una realización preferida, la etapa c) se lleva a cabo por a) cloración de dicho segundo flujo que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, y después ii) descloración del producto obtenido en i) en presencia de un reactivo metálico que comprende cinc, cobre, manganeso o una mezcla de estos, preferiblemente cinc.

35 Preferiblemente, la etapa i) se realiza en presencia de un exceso de cloro. La etapa i) se puede llevar a cabo por un tratamiento térmico, ventajosamente a una temperatura superior a 80°C, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 120°C y 150°C. Alternativamente, la etapa i) se puede llevar a cabo por un tratamiento fotoquímico conocido por el experto en la técnica. Alternativamente, la etapa i) se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador de radicales tales como peróxidos o compuestos de tipo azoico, por ejemplo, azoisobutironitrilo. En este último caso, la etapa i) se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente (por ejemplo 25°C) y 80°C.

Preferiblemente, el producto obtenido en la etapa i) es una composición que comprende 1,2,3,4-tetracloroperfluorobutano.

45 Preferiblemente, la etapa ii) se lleva a cabo en presencia de un disolvente acuoso y/o alcohólico. Por ejemplo, la etapa ii) se puede llevar a cabo en presencia de agua, isopropanol, metanol, etanol o propanol o una mezcla de estos. En particular, la etapa ii) se puede llevar a cabo en presencia de agua, isopropanol o una mezcla de estos.

Preferiblemente, el tercer flujo que comprende hexafluorobutadieno formado en la etapa c) se recupera y se somete a una etapa de destilación.

Ejemplos

Ejemplo 1 : Hidrodescloración de hexaclorobutadieno

50

Se carga un reactor de acero inoxidable de 500 mm de longitud y 7,7mm de diámetro interior, con un catalizador de carbón activo impregnado con 8,4% de cobre y 1,7% de paladio. La temperatura del lecho catalítico se lleva a 270°C. Se introduce después un flujo de hidrógeno y hexaclorobutadieno en el reactor. El caudal de hexaclorobutadieno y de hidrógeno es respectivamente de 0,022 moles/h y de 0,086 moles/h. El tiempo de permanencia es de 4,8 segundos.

5 La tasa de transformación del hexaclorobutadieno es de 78% con una selectividad de 87% en el 1,2,3,4-tetraclorobutadieno. La mezcla de reacción se recupera por condensación y se purifica por destilación a vacío (Punto de ebullición del 1,2,3,4-tetraclorobutadieno = 188°C; punto de ebullición del hexaclorobutadieno = 210°C). El rendimiento de 1,2,3,4-tetraclorobutadieno después de purificación es de 60%.

Ejemplo 2 : Fluoración en fase líquida del 1,2,3,4-tetraclorobutadieno

10 En un autoclave de 1 litro mantenido a 0°C, se introducen 100 ml de 1,2,3,4-tetraclorobutadieno en 400 ml de HF que contiene 7 ml de SbCl₅. El autoclave está provisto de una válvula de regulación de la presión ajustada a 20 bars. La mezcla agitada se lleva poco a poco a 120°C. El ácido clorhídrico producido durante la reacción se elimina del autoclave con ayuda de la válvula de regulación y se atrapa según los métodos conocidos por el experto en la técnica.

15 Después de dos horas a 120°C, la mezcla de reacción se enfría y el ácido fluorhídrico en exceso se elimina por destilación. La fase orgánica restante se enfría y se decanta para recuperar una composición que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano. Esta última se destila y se obtiene el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano (Punto de ebullición= 63-65°C) con un rendimiento de 72%.

Ejemplo 3: Fluoración en fase gaseosa del 1,2,3,4-tetraclorobutadieno

20 En un reactor tubular de 20 mm de diámetro, se introducen 5 g de catalizador de Ni/Cr sobre AlF₃. La temperatura del lecho catalítico se lleva a 360°C y una mezcla de 0,28 g/h de 1,2,3,4-tetraclorobutadieno y de 1,5 g/h de HF (es decir una relación molar de HF/1,2,3,4-tetraclorobutadieno de 50) se pone en contacto con el catalizador. A la salida del reactor, el ácido fluorhídrico que no ha reaccionado, es decir 1,3 g/h, y los subproductos de la reacción no fluorados totalmente se reciclan. Se obtiene una mezcla que comprende ácido clorhídrico y 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano. El ácido clorhídrico y el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano se separan para lograr una

25 composición de 1,2,3,4-tetraclorobutadieno de gran pureza. El rendimiento del 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano es de 91% con respecto al 1,2,3,4-tetraclorobutadieno introducido.

Ejemplo 4 : Deshidrogenación del 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano

30 En un reactor de vidrio agitado de 1 litro, de temperatura controlada por una circulación de un termofluido en una envuelta exterior, con un tubo de introducción de gas, aquí el cloro, y conectado a una trampa de gas llena de hidróxido sodico acuoso, se disuelven 100 g de 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano y 10 g azoisobutironitrilo en 700 ml de clorobenceno. Se introduce a temperatura ambiente una cantidad de cloro que corresponde a aproximadamente 30% de la estequiometría de la reacción, es decir 50 g. Se lleva la mezcla agitada a 50°C; hacia los 45°C aparece una reacción exotérmica de una decena de grados que corresponde a la descomposición del iniciador de radicales, el azoisobutironitrilo, y al inicio de la reacción de cloración radicalica. Se introducen

35 entonces el cloro con un caudal de 75 g/h manteniendo la temperatura del medio inferior a 60°C. Se detiene la introducción de cloro cuando se han introducido 150 g de cloro. Se deja reaccionar después de terminar la introducción de cloro, durante al menos 1 hora, preferiblemente hasta la ausencia de reacción exotérmica. Después se hace un barrido de la mezcla de reacción mediante un flujo de nitrógeno durante 30 minutos y después se recupera, se lava con agua. Se recupera la fase orgánica que se destila para obtener una

40 composición que comprende el 1,2,3,4-tetracloroperfluorobutano (Punto de ebullición= 63°C).

45 En un reactor agitado con un refrigerante de temperatura controlada en la parte superior conectado a una botella de acero inoxidable enfriada por hielo seco, se introduce en 800 ml de etanol una cantidad de cinc metálico ligeramente superior a la estequiométrica, en este caso 200 g (1,55 moles de zinc). La mezcla se agita para formar una suspensión de cinc y se introduce a temperatura ambiente el 1,2,3,4-tetracloroperfluorobutano. El refrigerante se mantiene a 0°C y así solo atraviesa el refrigerante el hexafluorobutadieno. Se recuperan 72 g de hexafluorobutadieno, es decir un rendimiento de 72% con respecto al 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano. La pureza del hexafluorobutadieno es de 98% en CPG.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de hexafluorobutadieno que comprende las etapas de:
 - a) hidrodeshloración del hexaclorobutadieno para formar un primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno y opcionalmente hexaclorobutadieno que no ha reaccionado,
 - 5 b) fluoración de dicho primer flujo que comprende 1,2,3,4-tetraclorobutadieno obtenido en la etapa a), para formar un segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano,
 - c) deshidrogenación de dicho segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano para formar un tercer flujo que comprende hexafluorobutadieno.
2. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula A^x+F_x , en la que A es un catión y F indica un ion fluoruro F^- .
3. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración de fórmula A^x+F_x , en la que A es H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr o Ba; y x es 1 o 2.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa b) de fluoración se lleva a cabo, en fase líquida, en presencia de un disolvente polar aprótico y un agente de fluoración de fórmula A^x+F_x , en la que A es Li, Na, K, Mg o Ca; y x es 1 o 2; ventajosamente el disolvente polar aprótico se selecciona entre el grupo que consiste en un éter, una amida, una amina, un sulfóxido, una cetona, un nitrilo o un éster.
5. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que el disolvente orgánico polar aprótico tiene un punto de ebullición superior a 100°C a presión atmosférica.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la etapa b) de fluoración se lleva a cabo en fase gaseosa en presencia de un catalizador y HF.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa de fluoración b) se lleva a cabo en fase líquida en presencia de HF, ventajosamente en presencia de un catalizador de halogenuros de metales o de un líquido iónico.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se produce también ácido clorhídrico durante la etapa de fluoración; comprendiendo dicho segundo flujo producido en la etapa b) 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano, ácido clorhídrico y opcionalmente agente de fluoración que no ha reaccionado; ventajosamente el segundo flujo obtenido en la etapa b) se separa en una primera corriente que comprende ácido clorhídrico y opcionalmente el agente de fluoración que no ha reaccionado y en una segunda corriente que comprende el 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el hexafluorobutadieno formado en la etapa c) se recupera y se somete a una etapa de destilación.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa a) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa a) se lleva a cabo en fase gaseosa a una temperatura superior al punto de ebullición del hexaclorobutadieno.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la etapa c) se lleva a cabo por i) cloración de dicho segundo flujo que comprende 1,1,2,3,4,4-hexafluorobutano y después ii) descloración del producto obtenido en i) en presencia de un reactivo metálico que comprende cinc.
13. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que el producto obtenido en i) es el 1,2,3,4-tetracloroperfluorobutano.