



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 488**

51 Int. Cl.:  
**C07C 17/08** (2006.01)  
**C07C 19/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03750519 .5**  
86 Fecha de presentación : **22.08.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1534656**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

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

30 Prioridad: **23.08.2002 FR 02 10595**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2008**

73 Titular/es: **SOLVAY (Société Anonyme)**  
**rue du Prince Albert, 33**  
**1050 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es: **Piepho, Eberhard;**  
**Wilmet, Vincent y**  
**Buyle, Olivier**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 305 488 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).

# ES 2 305 488 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de pentafluoroetano.

5 El pentafluoroetano (HFC-125) es un hidrofluoroalcano que se utiliza, entre otros, en composiciones refrigerantes.

Se conoce la fabricación del HFC-125 por hidrofluoración de precursores clorados tales como el percloroetileno o los hidroclorofluoroetanos. En el transcurso de dicho procedimiento de fabricación no es posible evitar la formación de clorofluorocarbonos (CFC), en particular de CFC-115. Se sospecha que los CFC están implicados en la degradación de la capa de ozono estratosférica. En consecuencia, su contenido en HFC-125 se debe reducir a la finalización del procedimiento de fabricación, lo que puede resultar complicado y costoso.

10 La solicitud de patente EP-A-634383 describe entre otros la fabricación de HFC-125 a partir de tetrafluoroetileno en presencia de un hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica. La productividad de HFC-125 es de 40 mmol por hora y por litro de medio de reacción.

15 Sería deseable disponer de un procedimiento de fabricación de HFC-125 exento de CFC-115, con una productividad mejorada.

20 La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la fabricación de pentafluoroetano según el que el tetrafluoroetileno se somete a una reacción con un hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica a una temperatura superior a 100° y sin sobrepasar los 160°C.

25 En el procedimiento según la invención, la temperatura a menudo es superior o igual a 110°C. Preferentemente, la temperatura es superior o igual a 120°C. Una temperatura superior o igual a aproximadamente 130°C da también buenos resultados. En el procedimiento según la invención, la temperatura a menudo es inferior o igual a 150°C. Preferentemente, la temperatura es inferior o igual a 145°C. Una temperatura de aproximadamente 140°C da particularmente también buenos resultados.

30 Se ha encontrado de forma sorprendente, que el procedimiento según la invención permite fabricar HFC-125 exento de CFC-115 partiendo de tetrafluoroetileno, en condiciones de productividad particularmente eficaces, sin formación de sub-productos ni degradación del hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica. En particular, el procedimiento según la invención permite aumentar la productividad de HFC-125 con respecto a la enseñanza del estado de la técnica.

35 La productividad de HFC-125 del procedimiento según la invención generalmente es superior o igual a 0,05 mol/h por litro de hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica. Con frecuencia, es superior a 0,1 mol/h/l. Más frecuentemente es superior o igual a 0,5 mol/h/l. La productividad de HFC-125 puede incluso ser superior o igual a 1 mol/h/l.

40 En el procedimiento según la invención, se emplea preferentemente un hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica que responde la fórmula general (I),



45 en la que B representa una base nitrogenada orgánica y n representa un número entero o decimal  $\leq 4$ .

Como bases nitrogenadas B que responden a la fórmula (I), se pueden emplear, por ejemplo, aminas incluidos heterociclos nitrogenados. Ejemplos particulares de bases nitrogenadas B que responden a la fórmula (II),



en la que los restos R1, R2 y R3 pueden ser idénticos o diferentes y pueden significar un átomo de hidrógeno,

55 un resto alquilo con 1 a 20, preferentemente 1 a 12, en particular 1 a 6 átomos de carbono,

un resto alquenilo con 2 a 20, preferentemente 2 a 12, en particular 2 a 6 átomos de carbono,

60 un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono,

un resto cicloalquenilo con 5 a 7 átomos de carbono,

un resto arilalquilo con 7 a 10 átomos de carbono o

65 un resto arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que también puede estar sustituido con grupos alquilos C1-C3 o alcoxi C1-C3.

Se prefieren en este caso los restos citados de alquilo, cicloalquilo, aril-alquilo o arilo.

## ES 2 305 488 T3

Además, dos de los restos R1 a R3 pueden formar, juntos con el átomo de nitrógeno que los lleva, un ciclo de 5 a 7 miembros, que puede contener un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno suplementario. Este ciclo presenta en consecuencia 5 a 7 miembros, de los que uno es el átomo de nitrógeno y los otros son, preferentemente, grupos CH<sub>2</sub>. Uno de los grupos CH<sub>2</sub> se puede reemplazar también por un átomo de oxígeno o de nitrógeno, no siendo preferido este caso.

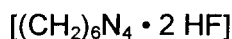
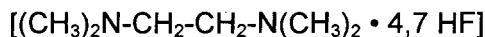
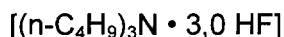
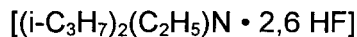
Los restos R1 a R3 también pueden formar juntos con el átomo de nitrógeno que los lleva, dos o tres ciclos de 5 a 7 miembros, preferentemente saturados, que pueden contener átomos de nitrógeno suplementarios, tales como por ejemplo en la hexametilentetramina o el diazabicyclooctano.

Además, la base nitrogenada B puede ser un núcleo heterocíclico con 6 miembros que puede contener uno o dos átomos de nitrógeno y que también puede ser benzo-condensado, por ejemplo la piridina, la pirimidina o la quinolina.

Bases nitrogenadas B orgánicas particularmente preferidas son las aminas terciarias, incluidos los N-heterociclos, con 3 a 12 átomos de carbono en total. Preferentemente, se elige la amina terciaria entre la trimetilamina, la trietilamina, la tri-n-propilamina, la isopropildietilamina, la tri-n-butilamina, la N,N-dimetilanilina, la N-metilpiperidina, la piridina, la quinolina, la N,N'-tetrametiletlen-diamina y la hexametilentetramina. La tri n-butilamina y la trietilamina son particularmente preferidas. La trietilamina es todavía más particularmente preferida.

El número n en la fórmula general (I) es la cantidad molar de HF por átomo de nitrógeno de la base B y representa un número entero o decimal inferior o igual a 4. Preferentemente, n es un número inferior o igual a 3,5. De forma más preferente, n es un número inferior o igual a 3. El número n representa generalmente un número superior o igual a 0,5. Preferentemente, n es un número entero o decimal, superior o igual a 1, más particularmente superior o igual a 1,5. De forma más preferente, n es un número superior o igual a aproximadamente 1,8. Un número n superior o igual a 2 es más particularmente preferido.

A continuación, se indican ejemplos particulares de hidruros de base nitrogenada orgánica, que responden a la fórmula (I) que se pueden utilizar en el procedimiento según la presente invención:



## ES 2 305 488 T3

En el procedimiento según la invención, la utilización de [trietilamina · 2,5 HF], [trietilamina · 2,0 HF] o [tributilamina · 2,0 HF] es particularmente preferida. La [trietilamina · 2,5 HF] y la [trietilamina · 2,0 HF] son muy particularmente preferidas.

5 Los hidrofluoruros que responden a la fórmula (I) utilizables en el procedimiento según la invención se pueden preparar por reacción directa de las aminas con HF.

En el procedimiento según la invención, la reacción entre el tetrafluoroetileno y el hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica se efectúa generalmente a una presión superior o igual a 2 bares. Preferentemente, la presión es superior o  
10 igual a 5 bares. Una presión superior o igual a 7 bares es más particularmente preferida.

En el procedimiento según la invención, la reacción entre el tetrafluoroetileno y el hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica se efectúa generalmente a una presión inferior o igual a 30 bares. Preferentemente, la presión es inferior o  
15 igual a 25 bares. Una presión inferior o igual a 20 bares es más particularmente preferida.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo, por ejemplo, en una columna de burbujeo que puede estar constituida por un metal resistente a la corrosión, un vidrio de borosilicato o un material sintético o en un autoclave construido con material apropiado. Se prefiere cualquier equipo resistente a los reactivos y a las presiones  
20 preferidas y a las temperaturas preferidas descritas anteriormente.

En general, no es necesario añadir un disolvente. No obstante, en caso necesario, se puede trabajar en presencia de cantidades suficientes de un disolvente aprótico, tal como el dioxano, el tetrahidrofurano, el acetonitrilo o la N-metilpirrolidona y la N-N-dimetilformamida.

25 En este caso, la cantidad de disolvente no excede generalmente el 80% en peso del peso total del medio de reacción. Con frecuencia, la cantidad de disolvente no excede de 60% en peso del peso total del medio de reacción. Cuando un disolvente se utiliza, su cantidad generalmente es de al menos 20% en peso del peso total del medio de reacción.

El procedimiento según la invención se puede realizar en discontinuo o en continuo. Se han obtenido buenos  
30 resultados en continuo.

Cuando el procedimiento según la invención se realiza en discontinuo, la duración de la reacción es de al menos 10 minutos. Con frecuencia, la duración de la reacción es de al menos 20 minutos. Preferentemente, es de al menos 30 min. En este caso, la duración de la reacción generalmente es de como máximo 100 horas. Con frecuencia, la duración  
35 de la reacción es de como máximo 30 horas. Preferentemente, es de como máximo 5 horas.

Cuando el procedimiento según la invención se realiza en continuo, el tiempo de permanencia, definido como la relación entre el volumen del medio de reacción y el caudal gaseoso total a la entrada del reactor, generalmente es superior o igual a 5 min. Con frecuencia, el tiempo de permanencia es superior o igual a 10 minutos. Preferentemente,  
40 el tiempo de permanencia es superior o igual a 20 minutos. El tiempo de permanencia generalmente es inferior o igual a 10 minutos. A menudo, el tiempo de permanencia es inferior o igual a 5 horas. Preferentemente, el tiempo de permanencia es inferior o igual a 3 horas.

En el transcurso de la reacción, particularmente cuando se realiza en continuo, se puede controlar la relación entre  
45 la base nitrogenada orgánica y el fluoruro de hidrógeno en hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica. Este control se puede realizar, por ejemplo, mediante un tratamiento de al menos una fracción del medio de reacción con fluoruro de hidrógeno, en particular mediante adiciones discontinuas o mediante una adición en continuo de fluoruro de hidrógeno al medio de reacción.

50 En una variante, se puede trasegar una fracción del medio de reacción que comprende el hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica, someter fuera del reactor al menos a una parte de esta fracción a un tratamiento con fluoruro de hidrógeno, y luego reciclar al menos una parte de la fracción tratada en el medio de reacción.

Cuando se controla la relación entre la base nitrogenada orgánica y el fluoruro de hidrógeno en hidrofluoruro  
55 de base nitrogenada orgánica, se tiende generalmente a que globalmente, el número n en el hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica en el medio de reacción en el transcurso de la reacción no alcance un valor inferior al 70% de su valor inicial. Con frecuencia, este tratamiento se efectúa de forma que el número n no alcance un valor inferior al 80% de su valor inicial. Preferentemente, se procura que el número n no alcance un valor inferior al 90% de su valor inicial.

60 Opcionalmente, se procura generalmente que el número n en el hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica en el medio de reacción en el transcurso de la reacción no sobrepase el 150% de su valor inicial.

El aislamiento del HFC-125 se puede efectuar por ejemplo por destilación, o por reducción de presión y por  
65 condensación.

El HFC-125 obtenido según el procedimiento según la invención generalmente está totalmente exento de CFC-115.

## ES 2 305 488 T3

La invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento de fabricación de una mezcla refrigerante exenta de CFC-115 (cloropentafluoroetano), según el que

(a) se fabrica HFC-125 exento de CFC-115 según el procedimiento según la invención;

(b) se mezcla el HFC-125 con al menos otro hidrofluorocarbono elegido entre el HFC-32 (difluorometano), el HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y el HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano).

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición refrigerante exenta de CFC-115 que comprende HFC-125 y al menos otro hidrofluoroalcano elegido entre el HFC-32, el HFC-134a y el HFC-143a.

También en otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una mezcla de gas esterilizante exento de CFC-115 según el que

(a) se fabrica HFC-125 exento de CFC-115 según el procedimiento según la invención;

(b) se mezcla el HFC-125 con al menos HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano) y al menos un óxido de alquileno.

La invención se refiere también a una mezcla de gas esterilizante exenta de CFC-115 que comprende HFC-125, al menos HFC-227ea y al menos un óxido de alquileno.

El óxido de etileno se prefiere como óxido de alquileno.

En la presente invención se entiende por "exento de CFC-15" un contenido en CFC-115 inferior o igual a 10 mg/kg, es decir 5 mg/kg. Por "totalmente exento de CFC-115" se entiende un contenido en CFC-115 inferior al límite de detección CPV.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar el procedimiento según la invención, sin embargo, sin limitarla.

Ejemplos 1 a 4

En un autoclave de 500 ml de acero inoxidable 316 equipado con un agitador, se han introducido 200 g de hidrofluoruro de base nitrogenada indicado en la tabla siguiente y aproximadamente 2 g de limoneno. El sistema se ha calentado a la temperatura de reacción y la cantidad indicada de tetrafluoroetileno puro se ha introducido de forma que se alcance la presión inicial de la reacción. Se han efectuado tomas de muestras en fase líquida y gas para determinar el rendimiento de HFC-125 por análisis en cromatografía en fase vapor.

TFEe: tetrafluoroetileno empleado

Ejemplo	Hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica	T (°C)	TFEe (g)	Presión inicial (bar)	Productividad en HFC-125 (moles por hora y por litro de hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica)
1	$[(C_2H_5)_3N \cdot 2,0 HF]$	120	9	10,9	0,76
2	$[(C_2H_5)_3N \cdot 2,0 HF]$	140	8,5	12,8	1,70
3	$[(C_2H_5)_3N \cdot 2,5 HF]$	120	9,4	10	0,47
4	$[(n-C_4H_9)_3N \cdot 2,0 HF]$	120	8,7	10	0,18

El HFC-125 obtenido no contiene CFC-115. No se ha observado ninguna descomposición del hidrofluoruro de base nitrogenada.

Ejemplo 5

Se han introducido 200 ml del complejo  $(n-(C_4H_9)_3N \cdot 2,5HF)$ , en un autoclave de 500 ml. El sistema se ha calentado a 120°C y se ha introducido tetrafluoroetileno (37% en volumen, diluido en helio), en continuo. El caudal de alimentación era de 92 mmol de tetrafluoroetileno/hora. La presión era de 20 bar. El tiempo de permanencia era de 2 h. La fase gas saliente del reactor se ha analizado mediante cromatografía en fase vapor. La productividad de HFC-125 fue de 0.17 moles por hora y por litro de complejo.

El ensayo se ha proseguido durante 550 h sin señal de desactivación añadiendo regularmente HF para mantener una relación molar HF/ $(n-C_4H_9)_3N$  media de 2,4.

Ningún sub-producto se ha detectado en el transcurso del ensayo. El producto estaba exento de CFC-115.

# ES 2 305 488 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de pentafluoroetano según el que un tetrafluoroetileno se somete a una reacción con un hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica a una temperatura superior a 100° y sin sobrepasar los 160°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la temperatura es de 110 a 150°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 en el que la temperatura es de 120 a 140°C.
- 10 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la presión se mantiene de 2 a 30 bares.
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el hidrofluoruro de base nitrogenada orgánica responde a la fórmula general  $[B^*nHF]$  en la que B designa la base nitrogenada orgánica y n designa un número entero o decimal inferior o igual a 4.
6. Procedimiento según la reivindicación 5 en el que n designa un número inferior o igual a 3.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6 en el que n designa un número superior o igual a 2.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la base nitrogenada orgánica se elige entre la trietilamina y la tri n-butilamina.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la base nitrogenada es la trietilamina.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción se realiza en continuo.
- 30 11. Procedimiento de fabricación de una mezcla refrigerante exenta de CFC-115 (cloropentafluoroetano), según el que
- (a) se fabrica pentafluoroetano (HFC-125) exento de CFC-115, según el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- 35 (b) se mezcla el HFC-125 obtenido con al menos otro hidrofluoroalcano elegido entre el HFC-32 (difluorometano), el HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano) y el HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano).
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65