



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 372**

51 Int. Cl.:
C07C 17/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06841985 .2**

96 Fecha de presentación : **18.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1960335**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de pentafluóretano.**

30 Prioridad: **06.12.2005 FR 05 12338**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.07.2010

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Boussand, Béatrice y**
Devic, Michel

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 para la fabricación de pentafluoretano.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la fluoración del percloroetileno y de una manera más particular, tiene como objeto la fluoración del percloroetileno en fase gaseosa con ácido fluorhídrico (HF) en presencia de un catalizador para dar, como producto mayoritario, el pentafluoretano.

10 Se conoce la reacción de fluoración del percloroetileno con el HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador. Esta reacción conduce, en general, a la formación del 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoretano (123), del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoretano (124) y del pentafluoretano (125) con el 123 como producto mayoritario.

15 Estos compuestos (que se designan de forma global a continuación por la expresión “serie 120”) pueden ser utilizados bien como substitutos de los clorofluorcarburos (CFC) en los sectores de las espumas (agentes hinchantes y aislantes), de los aerosoles (agentes propulsores) o en la refrigeración, o bien como productos intermedios para la síntesis de estos substitutos. En la actualidad se buscan procedimientos competitivos para la producción industrial del pentafluoretano.

20 El documento WO 92/16479 divulga un procedimiento para la fabricación del 2,2-dicloro-1,1,1-trifluoretano (123), del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoretano (124) y del pentafluoretano (125) haciéndose reaccionar el percloroetileno (PER) con el HF en fase gaseosa en presencia de un catalizador que contiene fluoruro de Zn soportado sobre alúmina fluorada, a una temperatura comprendida entre 250 y 450°C y con un tiempo de contacto comprendido entre 0,1 y 60 segundos. Este documento muestra la utilización preferente de una relación molar HF/PER comprendida entre 3 y 10. El documento WO 2004/018396 preconiza una relación molar HF/PER menor que 15.

25 Con objeto de obtener el pentafluoretano como producto mayoritario, se recomienda operar en dos etapas. De este modo, el documento EP 811592 proporciona un procedimiento en dos etapas, según el cual se hace reaccionar el PER con el HF en fase líquida en presencia de un catalizador y a una temperatura comprendida entre 60 y 150°C para dar el 123 y/o el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoretano (122) y, a continuación, se hace reaccionar en fase de vapor el 123 y/o el 122, formado en la primera etapa, con el HF en presencia de un catalizador y a una temperatura comprendida entre 30 250 y 450°C.

35 Por otra parte, este documento enseña que, al ser una reacción fuertemente exotérmica, la reacción de fluoración del percloroetileno en pentafluoretano (28 Kcal/mol), su realización en una sola etapa plantea numerosos problemas: la reacción es difícil de controlar, el catalizador se degrada y se produce la formación de subproductos en cantidad importante.

40 La sociedad depositante ha puesto a punto un procedimiento continuo para la fabricación del pentafluoretano en una sola etapa, haciéndose reaccionar el percloroetileno con el HF en fase gaseosa y que no presenta los inconvenientes que han sido citados precedentemente.

45 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación del pentafluoretano en una sola etapa, haciéndose reaccionar en fase gaseosa el percloroetileno con el HF en presencia de un catalizador, caracterizado porque se opera a una temperatura comprendida entre 280 y 430°C y con una relación molar HF/PER mayor o igual que 20.

De manera preferente, el procedimiento, de conformidad con la presente invención, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 300 y 400°C y, de manera ventajosa, a una temperatura comprendida entre 340 y 370°C.

50 La relación molar HF/PER está comprendida, de manera preferente, entre 20 y 60 y, de manera ventajosa, está comprendida entre 20 y 30.

55 De conformidad con un modo preferente de la invención, la relación molar HF/PER representa un número mayor que 20 y menor o igual que 60.

De conformidad con un modo particularmente preferente de la invención, la relación molar HF/PER representa un número mayor que 20 y menor o igual que 30.

60 De manera sorprendente, los inventores han observado que, a partir de una relación molar HF/PER de 20, el caudal de HF a la entrada del reactor por unidad de 125 producido comienza a disminuir. De la misma manera los inventores han observado que el caudal de HF a la entrada del reactor por unidad de 125 producido es óptima en el intervalo preferente de la relación molar HF/PER. De la misma manera, los inventores han observado que en el intervalo preferente de relación molar HF/PER, la cantidad de 125 producido por unidad de catalizador utilizado es igualmente óptima.

65 En el procedimiento de conformidad con la presente invención, el tiempo de contacto, calculado como el tiempo de paso del gas (en las condiciones de la reacción) a través del volumen del catalizador está comprendido entre 2 y 50 segundos, de manera preferente está comprendido entre 3 y 25 segundos.

ES 2 343 372 T3

El procedimiento puede ser llevado a cabo a una presión menor o igual que 5 bares absolutos.

De manera preferente, se opera a una presión comprendida entre 1 y 3 bares absolutos.

5 Para el procedimiento de la presente invención puede ser conveniente cualquier catalizador de fluoración. El catalizador utilizado comprende, de manera preferente, los óxidos, los halogenuros, los oxihalogenuros o las sales minerales del cromo, del aluminio, del cobalto, del manganeso, del níquel, del hierro o del cinc, y puede estar soportado. A título de ejemplo, puede citarse la alúmina, el fluoruro de aluminio o el oxifluoruro de aluminio como soporte.

10 De manera preferente se utiliza un catalizador a base de óxido de cromo (Cr_2O_3) que incluye, eventualmente, otro metal de grado de oxidación mayor que cero y seleccionado entre el Ni, el Co, el Mn y el Zn. De manera ventajosa, este catalizador puede estar soportado sobre alúmina, sobre aluminio fluorado o sobre oxifluoruro de aluminio.

15 De una manera muy particular es conveniente para el procedimiento de la presente invención un catalizador mixto compuesto por óxidos, por halogenuros y/o por oxihalogenuro de níquel y de cromo depositados sobre un soporte constituido por el fluoruro de aluminio o por una mezcla de fluoruros de aluminio y de alúmina.

20 Este catalizador puede ser preparado de forma en sí conocida a partir de una alúmina activada. Esta alúmina activada puede ser transformada, en una primera etapa, en fluoruro de aluminio o en mezcla de fluoruro de aluminio y de alúmina, por fluoración con ayuda de ácido fluorhídrico en presencia, de manera eventual, de aire o de un gas inerte tal como el nitrógeno a una temperatura comprendida, en general, entre 200 y 450°C, de manera preferente comprendida entre 250 y 400°C. A continuación se impregna el soporte por medio de soluciones acuosas de sales de cromo y de níquel o por medio de soluciones acuosas de ácido crómico, de sal de níquel y de un reductor de cromo, tal como el metanol.

25 Cuando se utiliza el ácido crómico (CrO_3) como precursor del cromo, se puede reducir este cromo por cualquier medio conocido por el técnico en la materia a condición de que la técnica utilizada no perjudique las propiedades del catalizador y que, por consiguiente, no perjudique su actividad. El reductor preferente es el metanol.

30 Como sales de cromo y de níquel se prefiere utilizar los cloruros pero de la misma manera pueden emplearse otras sales tales como, por ejemplo, los oxalatos, los formatos, los acetatos, los nitratos y los sulfatos o el bicromato de níquel a condición de que estas sales sean solubles en la cantidad de agua susceptible de ser absorbida por el soporte.

35 De igual modo, el catalizador mixto, que es utilizado en el procedimiento de conformidad con la invención, puede ser preparado por medio de una impregnación directa de la alúmina con soluciones de compuestos de cromo y de níquel que han sido citados precedentemente. En este caso, la transformación de, al menos, una parte de la alúmina en fluoruro de aluminio se efectúa durante la etapa de activación del catalizador.

40 Las alúminas activadas a ser utilizadas para la preparación del catalizador mixto son productos perfectamente conocidos, disponibles en el comercio. Estas alúminas activadas son preparadas, de una manera general, por medio de una calcinación de hidratos de alúmina a una temperatura comprendida entre 300 y 800°C. Las alúminas activadas, que pueden ser utilizadas en el ámbito de la presente invención, pueden contener importantes contenidos (hasta 100 ppm) de sodio sin que esto perjudique a la actividad del catalizador.

45 El catalizador mixto puede contener, en masa, desde un 0,5 hasta un 20% de cromo y desde un 0,5 hasta un 20% de níquel y, de manera preferente, entre un 2 y un 10% de cada uno de los metales en una relación atómica entre níquel/cromo comprendida entre 0,5 y 5, de manera preferente próxima a 1.

50 Como paso previo a la utilización en la reacción de fluoración del percloroetileno, el sólido catalítico es sometido previamente a una operación de activación.

Este tratamiento que se realiza o bien “*in situ*” (en el reactor de fluoración) o bien en una instalación adecuada, comprende por regla general las etapas siguientes:

- 55
- el secado a baja temperatura en presencia de aire o de nitrógeno,
 - el secado a alta temperatura (250 a 450°C, de manera preferente entre 300 y 350°C) bajo nitrógeno o bajo aire,
 - la fluoración a baja temperatura (180 a 350°C) por medio de una mezcla de ácido fluorhídrico y de nitrógeno,
- 60 controlándose el contenido en HF de forma que la temperatura no sobrepase los 350°C y acabado bajo corriente de ácido fluorhídrico puro o diluido con nitrógeno, a una temperatura que puede llegar hasta los 450°C.

65 De conformidad con una variante del procedimiento, los productos de la reacción pueden ser reciclados una vez realizada la separación del 125.

El procedimiento, de conformidad con la presente invención, tiene la ventaja de aumentar la proporción en productos muy fluorados (124, 125) en la mezcla a la salida del reactor, lo que cuando se trabaja con reciclo, permite reducir

ES 2 343 372 T3

la cantidad de productos subfluorados que deben ser reciclados, siendo algunos de estos productos el origen de una desactivación del catalizador por coquificación.

Puede ser conveniente introducir oxígeno, en un bajo contenido, junto con los reactivos, aún cuando esto no sea necesario para la reacción de fluoración. Este contenido puede variar según las condiciones de la operación entre un 0,02 y un 1% molar con relación a la mezcla gaseosa, que entra en el reactor.

El procedimiento, de conformidad con la presente invención, puede ser realizado en un reactor construido a partir de materiales que resistan a la corrosión, por ejemplo HASTELLOY, INCONEL y MONEL. Puede ser conveniente cualquier tipo de reactor: por ejemplo, un reactor multitubular, un reactor adiabático.

Parte experimental

Preparación del catalizador

Se colocan en un evaporador rotativo 343 g de un soporte, obtenido en una etapa precedente por medio de la fluoración de alúmina GRACE HSA en lecho fijo hacia 280°C por medio de aire y de ácido fluorhídrico (concentración en volumen desde un 5 hasta un 10% de este ácido en el aire). La alúmina GRACE HSA de partida presenta las características fisicoquímicas siguientes:

- forma: bolas con un diámetro comprendido entre 0,5 y 2 mm
- superficie BET: 220 m²/g
- volumen poroso: 1,3 cm³/g

Por otra parte se preparan dos soluciones acuosas separadas:

(a) solución crómica a la que se ha adicionado cloruro de níquel, que contiene:

- anhídrido crómico	55 g
- cloruro de níquel hexahidratado	130 g
- agua	63 g

(b) solución metanólica, que contiene:

- metanol	81 g
- agua	8 g

Estas dos soluciones son introducidas, de manera simultánea, a una temperatura de 40°C bajo presión atmosférica y en el transcurso de 2 horas aproximadamente, sobre el soporte en agitación. Después de una etapa de maduración bajo nitrógeno, el catalizador es secado bajo nitrógeno, y a continuación bajo vacío a 65°C y a continuación hacia 90°C durante 6 horas.

Se cargan 500 g de sólido impregnado en un reactor tubular de inconel. El catalizador se seca en primer lugar por barrido con nitrógeno a baja temperatura y a continuación hasta 320°C, a la presión atmosférica. A continuación el catalizador es fluorado en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico/nitrógeno (concentración en volumen desde un 5 hasta un 10% de este ácido en el nitrógeno) a 320°C y a continuación a 390°C. La alimentación de HF se corta entonces. El barrido con nitrógeno se mantiene durante 15 minutos a 390°C y a continuación el catalizador es enfriado hasta 60°C bajo barrido con nitrógeno.

ES 2 343 372 T3

Los ejemplos siguientes han sido realizados con ayuda de una planta piloto de fluoración en fase gaseosa en continuo. Esta planta piloto comprende un reactor, que está constituido por un tubo de inonel con un diámetro interno de 22,5 mm y con una longitud de 500 mm, colocada verticalmente en un horno eléctrico tubular. Una vaina de inonel de 1/8 de pulgada (3,175 mm) está colocada coaxialmente en el centro del tubo y un termopar móvil permite detectar el perfil de temperatura a lo largo del reactor.

El lecho catalítico está constituido por una capa inferior de 180 mm de corindón y a continuación por una capa de catalizador de 120 mm (volumen: 48 cm³, masa: 42,9 g) y por una capa superior de 60 mm de corindón.

En primer lugar se seca el catalizador a presión atmosférica y a continuación es activado por paso de un caudal de HF de 0,286 mol/h a 355°C, durante 24 horas. Se ajusta un caudal de 12 l/h de nitrógeno durante la primera hora de la activación del catalizador.

A continuación, los reactivos son introducidos en continuo desde la extremidad superior del reactor y son precalentados a la temperatura del horno a través de la capa superior de corindón, los productos gaseosos de la reacción salen por la extremidad inferior del reactor a través de una válvula de regulación de la presión, el flujo gaseoso que sale de la válvula es analizado por medio de una cromatografía en fase gaseosa.

Las características del catalizador después de la activación son las siguientes:

- superficie BET: 40 m²/g
- volumen poroso: 0,4 cm³/g
- composición química ponderal:
 - Al: 25%
 - F: 58%
 - Cr: 5,3%
 - Ni: 6,4%

Se utiliza una misma cantidad de 42,9 g para todos los ensayos de la tabla 1.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Temperatura (máxima) del punto caliente del catalizador °C	359	358	358	359	360	360	360
Relación molar HF/PER	10	20	25	30	25	26	45
Caudal de HF a la entrada del reactor mmol/h	630	1014	658	528	617	640	652

ES 2 343 372 T3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Caudal de PER a la entrada del reactor mmol/h	62,9	50,9	26,32	17,8	24,14	24,25 + 9,52 (124)	14,39 + 6,45 (124) + 1,34 (123)
Presión a la entrada del reactor (bares absolutos)	1	1	1	1	2	2	2
TTG PER %	63,3	70,9	88,7	93,5	97,9	99	100
Composición de la mezcla orgánica a la salida del reactor (% en moles)							
125	19,2	33,2	50,5	62	47,1	68	70
124	36,5	34,7	29,2	23,7	32,3	21,8	19,4
123	29,6	20,6	12,6	8,3	12,5	5,76	4,8
Caudal de 125 a la salida del reactor mmol/h	7,65	11,96	11,8	10,32	11,37	22,95	15,52
Productividad en 125 en g/h/l de catalizador	19,1	29,9	29,5	25,8	28,4	57,3	38,8
Flujo de HF (Kg) a la entrada del reactor por kg de 125 producido	13,73	14,13	9,27	8,53	9,04	4,65	7,0
TTG: grado de transformación (conversión).							

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de pentafluóretano en una sola etapa, haciéndose reaccionar en fase gaseosa el percloroetileno con el HF en presencia de un catalizador, **caracterizado** porque se opera a una temperatura comprendida entre 280 y 430°C y con una relación molar HF/PER mayor o igual que 20.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura está comprendida entre 300 y 400°C y, de manera preferente, está comprendida entre 340 y 370°C.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la relación molar HF/PER está comprendida entre 20 y 60 y, de manera preferente, está comprendida entre 20 y 30.
- 20 4. Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se opera a una presión menor o igual que 5 bares absolutos, de manera preferente a una presión comprendida entre 1 y 3 bares absolutos.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catalizador comprende óxidos, halogenuros, oxihalogenuros o sales minerales del cromo, del aluminio, del cobalto, del manganeso, del níquel, del hierro o del cinc.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catalizador a base de óxido de cromo (Cr_2O_3) incluye, eventualmente, otro metal con un grado de oxidación mayor que cero y seleccionado entre el Ni, el Co, el Mn y el Zn.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catalizador mixto está compuesto por óxidos, por halogenuros y/o por oxihalogenuro de níquel y de cromo.
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catalizador está soportado.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el catalizador está soportado sobre alúmina, sobre fluoruro de aluminio o sobre oxifluoruro de aluminio.
- 50
- 55
- 60
- 65