

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 006**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/20** (2006.01)  
**C07C 17/383** (2006.01)  
**C07C 21/18** (2006.01)  
**C07C 17/25** (2006.01)  
**C07C 19/10** (2006.01)  
**C01B 7/07** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2011 PCT/IB2011/000777**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11135416**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011 E 11731061 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 2563750**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO 1233xf) por fluoración en fase líquida de pentacloropropano**

30 Prioridad:

**15.11.2010 WO PCT/IB2010/003157**  
**26.04.2010 US 327817 P**  
**26.04.2010 WO PCT/IB2010/001284**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIGAMO, ANNE;**  
**WENDLINGER, LAURENT y**  
**BONNET, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 646 006 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 para la fabricación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO 1233xf) por fluoración en fase líquida de pentacloropropano

**Campo de la invención**

- 5 El objeto de la invención es la fluoración catalítica en fase líquida del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) o una mezcla de HCC240db y 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) en el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO 1233xf).

**Antecedentes técnicos**

- 10 El protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono condujo a la finalización del uso de los clorofluorocarbonos (CFC). Compuestos menos agresivos para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo HFC-134a, han reemplazado a los clorofluorocarbonos. De hecho, se demostró que estos últimos compuestos producían gases de efecto invernadero. Existe una necesidad para el desarrollo de tecnologías, que presenten un bajo ODP (potencial de agotamiento de ozono) y un bajo GWP (potencial de calentamiento global). Aunque los hidrofluorocarbonos (HFC), que son compuestos que no afectan a la
- 15 capa de ozono, se identificaron como candidatos interesantes, presentan un valor relativamente alto de GWP. Sigue existiendo la necesidad de encontrar compuestos que presenten un bajo valor de GWP. Las hidrofluoroolefinas (HFO) se identificaron como posibles alternativas, con valores de ODP y GWP muy bajos.

- 20 Se desarrollaron varios procedimientos para la producción de compuestos HFO, en particular de propenos. Son particularmente deseados los dos compuestos 1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y 1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno).

El documento WO2008/149011 describe la fluoración en fase líquida en presencia de un líquido iónico de un propeno. Se indica de forma general que 1233xf y/o 1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) pueden obtenerse por conversión de 1230xa.

- 25 El documento WO2009/003157 describe en su ejemplo 3 un supuesto procedimiento para la conversión de 240db. En este ejemplo, el reactor se carga primero con HF y el compuesto orgánico y, a continuación se dice que la reacción transcurre hacia el producto 245eb (1,1,1,2,3-pentafluoropropano).

El documento WO2007/079431 en el ejemplo 3, describe la reacción del producto 240aa en una solución de NaOH para proporcionar el compuesto insaturado correspondiente, que necesita una etapa de fluoración posterior y diferenciada para su conversión en 1233xf.

- 30 El documento WO90/08754 describe en el ejemplo 4-1 la fluoración de 240aa. En este ejemplo, se carga el reactor con un compuesto orgánico y con HF, y el catalizador es pentacloruro de antimonio. Los productos de reacción comprenden productos de las series 241 (tetraclorofluoropropano), 242 (triclorodifluoropropano), 243 (diclorotrifluoropropano) y 244 (clorotetrafluoropropano).

- 35 El documento EP 2 103 587 describe un procedimiento para la preparación de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador fluorado de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Así, existe todavía una necesidad de procedimientos para la producción del compuesto 1233xf.

**Compendio de la invención**

- 40 La invención proporciona un procedimiento de fluoración catalítica en fase líquida en un medio orgánico del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o de una mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,2,2,3-pentacloropropano, en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador que es un líquido iónico, llevándose a cabo dicho procedimiento en un disolvente.

Formas de realización son las siguientes:

- 45 – el procedimiento se lleva a cabo en un medio orgánico, en un disolvente, preferiblemente presente en una cantidad para una relación de dilución de al menos 20 %, preferiblemente entre 20 % y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %. El disolvente puede seleccionarse de 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro-1-fluorobutano, isómeros de tetraclorofluoropropano, isómeros de triclorodifluoropropano e isómeros de diclorotrifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, disolventes nitrados que incluyen nitrometano y nitrobenzono, sulfonas que incluyen tetrametilenosulfona y dimetilsulfona, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano o percloroetileno, o mezclas de los mismos,
- 50 preferiblemente 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano.
- el catalizador es un líquido iónico. La relación molar de catalizador/compuestos orgánicos puede estar entre 2 % en moles y 90 % en moles, preferiblemente entre 4 % en moles y 80 % en moles y más preferiblemente entre

6 % en moles y 75 % en moles.

- se añade cloro durante la reacción, preferiblemente de acuerdo con una relación molar de 0,05 a 20 % en moles, preferiblemente 0,5 a 15 % en moles de cloro por mol de compuesto de partida.
- 5 – se inyecta un gas, preferiblemente HCl anhidro. El flujo de gas, comparado con el flujo de producto de partida está entre 0,5:1 y 5:1, ventajosamente, entre 1:1 y 3:1.
- el producto de la reacción se extrae en estado gaseoso.
- el 1,1,1,2,2-pentacloropropano contiene hasta un 20 % en moles de isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.
- la temperatura de la reacción varía entre 30°C y 200°C, preferiblemente entre 40°C y 170°C, ventajosamente entre 50°C y 150°C.
- 10 – la presión de la reacción es mayor que  $1 \times 10^5$  Pa (2 bar), preferiblemente entre  $4 \times 10^5$  y  $50 \times 10^5$  Pa (4 y 50 bar), en particular entre  $5 \times 10^5$  y  $25 \times 10^5$  (5 y 25 bar).
- la relación molar de HF:compuesto de partida está entre 0,5:1 y 50:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1, ventajosamente aproximadamente 5:1.
- 15 – se usa un estabilizador, preferiblemente elegido del grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, timol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas. La cantidad puede ser 5-1000 ppm, preferiblemente 10-500 ppm.
- el procedimiento comprende preferiblemente:
  - 20 (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o una mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,2,2,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en una fase líquida en un medio orgánico bajo condiciones suficientes para formar una mezcla de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
  - (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, y una segunda corriente que comprende HF y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- la segunda corriente comprende entre 30 % en moles y 70 % en moles de 1233xf, entre 30 % en moles y 70 % en moles de HF y menos de 10 % en moles, preferiblemente menos de 5 % en moles, de compuestos de las series 242 y 243.
- 25 – la etapa (ii) puede ser una etapa de destilación. La segunda corriente puede separarse adicionalmente, preferiblemente por decantación, en una corriente de HF que contiene principalmente HF, y una corriente orgánica que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La corriente orgánica puede purificarse adicionalmente. El procedimiento puede comprender además una etapa de purga para retirar materiales pesados formados durante la etapa (i).
- 30 – el procedimiento se lleva a cabo de forma continua.

#### Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es una representación del dispositivo experimental usado en los ejemplos;
- la figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento que lleva a cabo la invención.

#### 35 Descripción detallada de formas de realización

La invención se basa en los sorprendentes hallazgos de que puede fluorarse 240db/240aa en fase líquida para dar 1233xf, y que las condiciones de procedimiento pueden seleccionarse de modo que se alcance la reacción con una selectividad sustancial en el producto deseado.

- 40 El procedimiento en fase líquida se lleva a cabo en una fase orgánica. El uso de una fase orgánica en lugar de una fase de HF favorece la reacción en 1233xf. La técnica anterior enumerada antes describe mezclas de reacción que comprenden una parte sustancial de HF, por ello una fase ácida. En una fase ácida, solo se producen productos saturados. El solicitante ha descubierto que, de forma sorprendente, existen condiciones que permiten la fluoración en 1233xf. De forma notable, cuando la reacción se lleva a cabo en una fase orgánica (que comprende el material de partida 240 y/o disolvente), entonces puede formarse 1233xf. Cuando se añade HF a un medio inicial, este no quedará en el medio puesto que este reacciona y la cantidad de HF (o concentración) será muy baja, comparada con la de otros productos.
- 45

El término “fase orgánica” puede definirse así como refiriéndose a una fase de reacción que comprende el catalizador y el material de partida y un disolvente pero sustancialmente exento de HF. Especialmente el

procedimiento llevado a cabo en una "fase orgánica" se refiere al procedimiento en el que la carga inicial no comprende nada de HF, en contraste con la técnica anterior.

Debido a las condiciones particulares de operación, puede extraerse 1233xf gaseoso del reactor bajo fase gaseosa, manteniendo las reacciones de polimerización a bajo nivel.

5 La fluoración en fase líquida de 240db/240aa en 1233xf se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

La reacción se lleva a cabo en un medio disolvente líquido, estando la zona de reacción o bien cargada al comienzo con una cantidad de partida de material orgánico (el material de partida) y/o la cantidad necesaria de disolvente, o bien alimentada de forma continua con esta cantidad de disolvente (posiblemente mezclado previamente con la materia prima). Se prefiere que el disolvente sea cargado al comienzo; sin embargo, si fuera necesario pueden llevarse a cabo inyecciones con el objeto de ajustar la cantidad de disolvente.

Las condiciones de reacción (en particular la presión) son tales que los reaccionantes son líquidos. De acuerdo con una forma de realización los reaccionantes son líquidos mientras que el producto de reacción es gaseoso. El hecho de que los productos de reacción sean gaseosos permite su recuperación en una fase gaseosa a la salida de la zona de reacción. El producto intermedio, en especial el compuesto 242 (triclorodifluoropropano), es preferiblemente líquido bajo las condiciones de reacción, aunque este puede separarse en el flujo gaseoso.

De acuerdo con la invención, esta etapa es llevada a cabo en particular bajo una presión mayor que  $2 \times 10^5$  Pa (2 bar). Ventajosamente, la presión está entre  $4 \times 10^5$  Pa y  $50 \times 10^5$  Pa (4 y 50 bar), en particular entre  $5 \times 10^5$  Pa y  $25 \times 10^5$  Pa (5 y 25 bar).

Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo a una temperatura que varía entre 30°C y 200°C, preferiblemente entre 40°C y 170°C, ventajosamente entre 50°C y 150°C.

La relación molar de HF:compuesto de partida está generalmente entre 0,5:1 y 50:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1. Pueden usarse de forma ventajosa valores de 5:1. La cantidad de HF añadido corresponderá a la estequiometría de la reacción (aquí 3), a la cual se añadirá la cantidad de HF que está presente en la corrientes de salida (HF y compuestos orgánicos) que son normalmente mezclas azeotrópicas.

El resto de condiciones de reacción, en particular los caudales, pueden determinarse por un experto en la técnica de acuerdo con el conocimiento general habitual, dependiendo de la temperatura, presión, catalizador, relaciones de reaccionantes y similares. Habrá que tener cuidado en que se eviten reacciones de fluoración posteriores de modo que el 1233xf sea el principal producto obtenido (aparte de productos intermedios).

El disolvente es un disolvente orgánico inerte bajo las condiciones de reacción. Tal disolvente será por lo general saturado, ventajosamente en C2 a C6, con el fin de evitar las reacciones de adición. Tales disolventes pueden ser, por ejemplo, los citados en la solicitud de patente FR2733227. Tales disolventes tienen una temperatura de ebullición (medida a presión atmosférica), por ejemplo, mayor que 40°C, ventajosamente mayor que 50°C, en particular mayor que 60°C. Mayores temperaturas de reacción implicarán mayores presiones, de modo que la temperatura de ebullición del disolvente bajo condiciones de reacción es mayor que la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción.

Pueden citarse en particular como disolvente los compuestos saturados de etano, propano o butano, sustituidos con al menos dos átomos de halógeno, elegidos entre cloro y flúor, o una mezcla de los mismos. Como ejemplo pueden citarse 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro-1-fluorobutano, isómeros de tetraclorofluoropropano, isómeros de triclorodifluoropropano e isómeros de diclorotrifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, o una mezcla de los mismos. También pueden usarse disolventes nitrados como nitrometano o nitrobenzono y sulfonas como tetrametilenosulfona (también conocida como sulfolano) o dimetilsulfona. Un disolvente preferido es el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano (F122). También pueden usarse disolventes posiblemente reactivos, a condición de que el producto de su reacción sea un disolvente no reactivo. Por ejemplo, puede usarse el precursor de F122, a saber F121 ( $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CHCl}$ , 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano) o percloroetileno.

El disolvente puede estar presente en una cantidad para una relación de dilución desde al menos 20 %, preferiblemente entre 20 % y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %.

La reacción es catalizada. El catalizador usado es un líquido iónico. Estos líquidos iónicos son particularmente interesantes para la fluoración por HF en fase líquida. Se podrán citar los líquidos iónicos descritos en las solicitudes de patente WO2008/149011 (en particular desde la página 4, línea 1 a la página 6, línea 15, incluidas, por referencia) y WO01/81353 a nombre del solicitante, así como la referencia "liquid-phase HF Fluorination", Multiphase Homogeneous Catalysis (Fluoración de HF en fase líquida, Catálisis Homogénea Multifásica), Ed. Wiley-VCH, (2002), 535.

Puede operarse con relaciones variables de catalizador/compuesto orgánico (incluyendo el disolvente si se usa), pero en general se preferirá que esta relación molar esté entre 2 % en moles y 90 % en moles, preferiblemente entre

4 % en moles y 80 % en moles y más preferiblemente entre 6 % en moles y 75 % en moles.

El material de partida puede ser 240db sustancialmente puro, o una mezcla de 240db y 240aa. En una forma de realización, el material de partida puede ser una alimentación típica de 240db, es decir, una que contenga el isómero 240aa en una cantidad de hasta 20 %.

5 Para aumentar la vida útil del catalizador puede usarse una corriente de cloro, típicamente en una cantidad de 0,05 a 20 % en moles, preferiblemente 0,5 a 15 % en moles de cloro por mol de compuesto de partida 240db/240aa. El cloro puede introducirse puro o mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno. El uso de un catalizador iónico permite usar pequeñas cantidades de cloro.

10 Puede usarse un estabilizador de la materia prima si fuera necesario; típicamente en una cantidad de 5-1000 ppm, preferiblemente 10-500 ppm. Este estabilizador puede ser, por ejemplo, p-metoxifenol, t-amilfenol, timol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas.

15 También es posible que el producto de la reacción se separe usando un gas ligero que permite su avance por arrastre mecánico. Retirar 1233xf gaseoso del reactor en fase líquida mantiene las reacciones de polimerización a un bajo nivel (puesto que el material polimerizable está en una baja cantidad en el medio) así como las reacciones secundarias (tales como la adición sobre el doble enlace del 1233xf). La adición de un compuesto gaseoso puede ser ventajosa para la reacción, que puede verse favorecida por ejemplo, por la mejora de la agitación (burbujeo).

Este gas puede ser inerte como el nitrógeno o helio o el gas puede ser preferiblemente HCl. Cuando se usa HCl, la reacción se lleva a cabo a pesar de la adición en el medio de HCl, que es un producto de reacción.

20 Ventajosamente, este gas añadido es ácido clorhídrico anhidro. El flujo del gas de destilado se determina de acuerdo con las condiciones de operación. Por ejemplo, el flujo de HCl, comparado con el flujo de producto de partida es tal que la relación molar HCl:producto de partida está entre 0,5:1 y 5:1, ventajosamente, entre 1:1 y 3:1.

El procedimiento de fluoración en fase líquida de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de forma continua o semicontinua. De acuerdo con la forma de realización preferida, el procedimiento es continuo.

25 Los reaccionantes (producto de partida y HF) y otros compuestos usados en la reacción (cloro, HCl anhidro) pueden alimentarse en el reactor en el mismo lugar o en lugares diferentes del reactor. Una forma de realización preferida es cuando los compuestos gaseosos se inyectan en la parte inferior del reactor, en particular, con el fin de potenciar la separación mecánica y la mezcla.

Si se usa un reciclado, puede reciclarse directamente en la entrada del reactor o en una tubería sumergida separada.

30 La reacción se lleva a cabo en un reactor dedicado a las reacciones que implican halógenos. Tales reactores son conocidos para el trabajador experto, y pueden comprender revestimientos que contienen Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor puede estar equipado con medios para la transferencia de calor.

35 La Figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento de acuerdo con una forma de realización de la invención. El reactor (equipado con una columna de separación de catalizador, no se muestra en la figura) para la reacción en fase líquida se carga con catalizador, pentacloropropano y disolvente. A continuación, el pentacloropropano y el HF se suministran de forma continua. También podría inyectarse una corriente de HCl anhidro.

40 La corriente que se extrae de la zona de reacción está en una forma gaseosa y principalmente comprende 1233xf, HCl, HF así como trazas de disolvente 122 separado si hay y otros subproductos incluyendo isómeros 242 y posiblemente 243 (diclorotrifluoropropano) especialmente 243db (1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano). Esta corriente es introducida en una columna de destilación de HCl. En la parte superior de la columna se extrae una corriente de HCl; en la parte inferior de la columna se extrae una corriente que contiene 1233xf, 242, HF así como trazas de 122 y 243db. Típicamente, esta corriente de cola comprenderá entre 30 % en moles y 70 % en moles de 1233xf, entre 30 % en moles y 70% en moles de HF así como cantidades menores, típicamente menos de 10 % en moles, preferiblemente menos de 5 % en moles, de compuestos de las series 242, 243 (especialmente 243db). Esta corriente es enviada a una etapa de separación por decantación. Esta decantación conduce a dos corrientes. La primera corriente comprende HF y compuestos orgánicos solubles y disolvente si lo hubiera. Esta corriente rica en HF es devuelta a la reacción de fluoración. La segunda corriente comprende 1233xf, 242, aun una cantidad de HF así como trazas de 122 y 243db. Esta corriente es enviada a una columna de destilación para separarse allí. Las trazas de 122 y 243db son recuperadas en la parte inferior y son devueltas al reactor de fluoración. El 242 producto (y generalmente los productos fluorados saturados superiores de la serie 240) no se acumularán puesto que es un producto intermedio. En la parte superior se extrae una corriente que contiene HF y 1233xf. Esta corriente de cabeza puede separarse adicionalmente o puede enviarse directamente hacia la etapa siguiente. Los isómeros 242 y/o 243db pueden reciclarse en el procedimiento de la invención.

55 En la parte inferior del reactor de fase líquida se extrae una corriente que contiene los materiales pesados. Se cree,

5 sin pretender quedar limitado, que los materiales pesados comprenden oligómeros del tipo  $C_6F_6H_2Cl_2$ . La parte inferior del reactor de fluoración se purga con un flujo y una frecuencia tal que se evita la acumulación de materiales pesados (estando definida la relación de purga por un flujo y frecuencia de purga que el experto en la técnica puede determinar fácilmente). Esta corriente es tratada en una columna de recuperación de los materiales pesados. Estos materiales pesados son eliminados en la parte inferior de esta columna. En la parte superior de la columna se recupera una corriente que contiene HF, 122 e isómeros 242 y 243db; esta corriente es reciclada al reactor de fluoración.

### EJEMPLOS

10 Los siguientes ejemplos ilustran la invención. El equipo usado se describe con referencia a la Figura 1. Este consiste en un autoclave con camisa de 1 litro de capacidad, realizado en acero inoxidable 316L, que es agitado usando un agitador magnético. Está equipado con indicadores de presión y temperatura. La aberturas en la cabeza del autoclave permiten la introducción de reaccionantes y la desgasificación. En la parte superior comprende un condensador así como una válvula para regular la presión. La temperatura del condensador es controlada usando un baño termostatizado independiente.

15 Los productos de la reacción son extraídos continuamente durante la reacción. Estos entran a un lavador que recoge los hidrácidos HF y HCl y luego son atrapados en frío en nitrógeno líquido. El aumento de peso del lavador y de la trampa hacen posible establecer un balance de masas.

20 Al final del periodo de reacción, el medio de reacción se desgasifica para evacuar el HF residual. Durante este periodo de desgasificación, los compuestos orgánicos posiblemente extraídos quedan atrapados también, siempre después de haber cruzado el lavador, lo que hace posible eliminar el HF y el HCl del flujo de gas. En una última etapa, el autoclave se abre y se drena, se analiza una muestra de la fase orgánica después de haber hidrolizado y extraído el catalizador con una disolución de ácido clorhídrico.

25 A continuación se realiza el análisis mediante cromatografía en fase gas sobre una muestra de líquido expandido. El análisis por cromatografía se lleva a cabo usando una columna CP Sil 8, con dimensiones  $50m \times 0,32mm \times 5\mu m$ . La programación de la temperatura del horno es la siguiente:  $40^\circ C$  durante 10 min, después una elevación de  $4^\circ C/min$  hasta llegar a  $200^\circ C$ .

Considerando que xi es la cantidad inicial de moles de materia prima y xf es la cantidad final total de moles de materia prima, la conversión (%) es:  $(xi-xf)/xi \times 100$ . La selectividad de un producto se calcula mediante la relación entre la cantidad de moles recuperados de este producto y la cantidad total de moles de los productos de reacción.

30 Ejemplos 1 a 6 (no de acuerdo con la invención).

35 Se introducen en el autoclave 0,5 moles de 240db o 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 200 ml de HF anhidro y 0,2 moles de catalizador. A continuación, se añade HF continuamente con un flujo constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es de aproximadamente  $110^\circ C$  y la presión absoluta es de  $9 \times 10^5$  Pa (9 bar). Se investigaron diferentes catalizadores: SnCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> dopado con 0,03 moles de CsCl, TaCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SbCl<sub>5</sub>, etilmetilimidazolio iónico líquido combinado con catalizador SbCl<sub>5</sub>.

Para el Ejemplo 1, la muestra de 240db usada contenía 10,7 % de isómero 240aa (1,1,2,2,3-pentacloropropano). Se proporciona la conversión para cada compuesto.

	Catalizador	Conversión	Selectividades (%)					
			241	242	243db	1230xa	1233xf	Xi
		%						
Ej. 1	SnCl <sub>4</sub>	240db : 76%	86,6	5,8	0	1,9	0	5,7
		240aa : 15%						
Ej. 2	SnCl <sub>4</sub> +CsCl	44%	77,4	8,9	0,2	2,2	6,5	3,8
Ej. 3	TaCl <sub>5</sub>	28%	88,4	0,2	0	0,4	0	11,0

40 Del Ejemplo 4 al Ejemplo 6, la fase orgánica no se ha analizado puesto que era algo viscosa. Solo se proporciona el análisis de la fracción ligera que pudo recogerse.

	Catalizador	
Ej. 4	TiCl <sub>4</sub>	3,2 g recogidos
		composición molar : 54% 241, 1,5% 242, 32,8% 240db, 0% 1233xf
Ej. 5	EmimCl+SbCl <sub>5</sub>	25 g recogidos
		composición molar : 4,1% 241, 50% 242, 26,4% 243db, 0,7% 1233xf, 5,2% 240db
Ej. 6	SbCl <sub>5</sub>	32,8 g recogidos
		composición molar : 4,4% 241, 34,2% 242, 29,8% 243db, 0,5% 1233xf, 1,5% 240db

Así, cuando el medio es un medio de HF, sustancialmente no tiene lugar conversión en 1233xf.

Ejemplos 7 y 8.

- 5 Se usa el mismo aparato que en los Ejemplos 1 a 6. Se introducen en el autoclave 0,5 moles de 240db o 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 0,2 moles de catalizador (0,2 moles de cloruro de etilmetilimidazolio asociado con 0,4 moles con SbCl<sub>5</sub>, proporcionando 0,2 moles de catalizador complejo fluorado emim<sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>emimCl). En un caso, se añaden en el autoclave como disolvente 151 g de F122 o 1,1,2-tricloro-2,2-dicloroetano. Se añade a continuación HF continuamente con un flujo constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es 133°C y la presión absoluta es 9x10<sup>5</sup> Pa (9 bar). El punto de consigna de la regulación del condensador está fijado siempre a 90°C. En ambos
- 10 casos, se hizo fluir HCl a través del autoclave para mejorar la mezcla y ayudar a separar los productos. La relación molar HCl a 240db es próxima a 2:1.

	Ejemplo 7	Ejemplo 8
F122	-	151 g
Conversión	99,1%	99,7%
Selectividad 1233xf (%)	19,4	54,2
Selectividad 242 (%)	27,5	15,5
Selectividad C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> * (%)	2,9	4,2
Otros (%)	43,6	18,1
Balance de masas total	91,9% en peso	91% en peso

\*: Estructura de C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> identificada por RMN como CF<sub>3</sub>-CCI=CH-CH=CCI-CF<sub>3</sub>

Por ello, puede producirse 1233xf en cantidades sustanciales. Este se obtiene en un medio que no es un medio ácido sino un medio orgánico.

- 15 Ejemplos 9 y 10.

- 20 Se usa el mismo aparato que en los ejemplos anteriores. Se introducen en el autoclave 0,5 moles de muestra de materia prima (240db o 240db con 10% de 240aa), 0,2 moles de catalizador (0,2 moles de cloruro de etilmetilimidazolio asociado con 0,4 moles con SbCl<sub>5</sub>, o también representado como 0,2 moles de catalizador complejo fluorado emim<sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>emimCl) y 2 moles de F122. Se añade a continuación HF continuamente con un flujo constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es 135°C y la presión absoluta es 9x10<sup>5</sup> Pa (9 bar). El punto de consigna de la regulación del condensador está fijado siempre a 90°C. Para ambos casos, se hizo fluir helio a través del autoclave para mejorar la mezcla y ayudar a arrastrar los productos. El flujo de helio es 5 l/h.

ES 2 646 006 T3

	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Materia prima	240db con 10% 240aa	240db puro
Conversión	97,6%	99,8%
143a (%)	0,03	0,03
1233xf (%)	38,7	43,7
1223xd (%)	1,2	1,65
1232xf (%)	0,25	0,22
243db (%)	1,37	1,26
233ab (%)	0,65	3,95
C6F6H2Cl2* (%)	2,81	2,77
242 (%)	34,5	29,6
C6H4F4Cl4 (%)	3,14	2,79
Otros (%)	15,43	14,1
Balance de masas total	91% en peso	93% en peso

Así, la preparación de 1233xf puede tener lugar bien a partir de 240db puro o a partir de 240db que contiene isómero 240aa. Sin pretender quedar limitado, el solicitante cree que la presencia del intermedio 242 es un indicador de que la reacción se producirá, aunque a una menor velocidad, a partir de 240aa de una forma similar a cuando se compara con 240db.

Ejemplos 11 y 12.

En estos ejemplos, los reaccionantes se introducen continuamente a través de un medidor de flujo másico líquido. Se introducen en el autoclave como material de partida entre 100 y 200 ml de F122 o 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano y 0,2 moles de catalizador (0,2 moles de cloruro de etilmetilimidazolio asociado con 0,4 moles con SbCl<sub>5</sub>, proporcionando 0,2 moles de catalizador complejo fluorado emim<sup>+</sup>Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub><sup>-</sup>). Se añaden a continuación HF y 240db continuamente con el fin de que relación molar entre HF y reaccionante orgánico sea próxima a 8. La temperatura es 130-135°C y la presión absoluta es 8x10<sup>5</sup> Pa (8 bar). El punto de consigna de la regulación del condensador se fija en 90°C. En el Ejemplo 11, no se añade estabilizador al reaccionante orgánico y en el Ejemplo 12 se añaden 100 ppm de p-metoxifenol al compuesto 240db. De este modo, se investiga el impacto de un estabilizador. En ambos casos, se hizo fluir HCl a través del autoclave (aproximadamente 0,1 mol/h) para mejorar la mezcla y ayudar a separar los productos. La relación molar de HCl a 240db es próxima a 2:1. La evolución de la composición molar del gas de salida con el tiempo se sigue por análisis de CG. Los resultados muestran el beneficio asociado con el uso del estabilizador, como puede deducirse de la cantidad de compuesto C6, en particular.

Ejemplo 11.

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
	122	1112a	244bb	1233xf	242	243db	C6F6H2Cl2
5	65,3	9,6	4,5	18,0	0,004	0,9	0,006
10,2	51,9	7,3	4,6	31,9	0	3,1	0,007



ES 2 646 006 T3

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
H	122	1112a	244bb	1233xf	242	243db	C6F6H2Cl2
14,9	45,6	9,8	4,6	38,9	0,008	0	0
19,7	41,9	4,3	3,1	39,4	0,02	10,2	0,001
24,7	29,3	3,1	2,7	43,1	0,2	19,5	0,04
29,9	6,7	0,9	3,2	57,7	7,3	14,8	2,7
34,6	1,6	0,2	2,6	66,4	8,5	10,1	3,3
39,5	0,6	0,1	3,9	57,9	12,5	10,5	5,2
44,8	0,2	0,03	3,1	61,0	13,4	8,0	5,1
49,3	0,1	0	1,9	65,6	11,4	6,8	4,9
53,7	0,2	0,03	2,1	61,8	14,9	5,7	5,4
58,5	0,1	0,01	1,6	63,6	14,5	5,6	4,9
63,0	0,04	0,01	1,2	60,2	18,8	3,7	5,5
68,0	0,02	0,005	1,2	60,6	18,8	3,2	5,3
73,0	0	0	1,5	51,7	23,7	3,9	6,0
78,8	0	0	1,7	40,6	29,8	6,4	6,6
84,6	0,096	0,02	2,1	46,6	25,1	6,9	5,4
91,3	0,145	0,02	1,6	52,6	19,5	5,5	4,6
96,9	0	0,02	2,8	21,8	28,9	20,2	6,8
102,6	0	0,01	3,8	33,6	24,3	16,8	5,7
125,3	0	0,03	3,3	20,9	26,9	25,3	6,1
130,6	0	0,03	4,2	19,7	15,9	43,8	3,8

Ejemplo 12.

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
H	122	1112a	244bb	1233xf	242	243db	C6F6H2Cl2
5	54,5	7,6	0,4	36,0	0,06	0,05	0,02
10,2	52,4	8,5	1,0	36,8	0,02	0,3	0

## ES 2 646 006 T3

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
15,8	50,8	6,2	0,6	40,4	0,03	1,0	0,007
22,4	33,4	3,7	0,4	50,6	4,6	2,4	0,9
38,6	2,2	0,2	0,2	75,7	11,2	0,6	1,8
45,6	1,6	0,2	0,7	72,3	14,8	0,5	2,2
62,5	0,8	0,1	1,0	67,0	18,5	2,3	1,8
68,7	1,7	0,2	1,0	18,2	47,5	9,2	4,7
85,6	0,3	0,05	2,1	60,4	20,2	7,1	1,6
91,5	0,2	0,05	2,0	59,4	21,8	6,2	1,6
97	0,1	0,04	2,3	60,8	20,3	6,9	1,5
113,4	0,04	0,02	1,2	66,3	20,1	3,0	1,6
120,1	0,04	0,01	1,1	64,0	21,9	2,7	1,9
138,9	0	0	1,0	67,5	20,5	2,0	1,9

### Ejemplo 13.

Se introducen en el autoclave como material de partida 100 ml de F122 o 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano y 0,2 moles de catalizador (0,2 moles de cloruro de etilmetilimidazolio asociado con 0,4 moles con  $\text{SbCl}_5$ , proporcionando 0,2 moles de catalizador complejo fluorado  $\text{emim}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ). A continuación se añaden continuamente HF y 240db con el fin de que la relación molar entre HF y el reaccionante orgánico sea próxima a 8. La solución de 240db se ha diluido primero con 122 (400 g de 122 por kg de 240db) de modo que ambos componentes se alimenten conjuntamente al reactor. Se alimenta conjuntamente 122 con el fin de compensar la separación del disolvente durante la operación continua. La temperatura es 130-135°C y la presión absoluta es  $8 \times 10^5 \text{ Pa}$  (8 bar). El punto de consigna de la regulación del condensador se fija a 90°C. El HCl fluye a través del autoclave (aproximadamente 0,1 mol/h) para mejorar la mezcla y ayudar a separar los productos. La relación molar de HCl a 240db es próxima a 2:1. La evolución de la composición molar del gas de salida con el tiempo se sigue por análisis de CG.

### Ejemplo 13.

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
h	122	1112a	244bb	1233xf	242	243db	C6F6H2Cl2
6,5	52,4	2,5	0,9	42,0	0,39	0,1	0,03
29,5	55,9	2,8	1,1	36,8	0,28	1,2	0,03
46,7	41,7	2,2	0,5	46,3	4,2	0,9	0,7
53,4	36,2	2,2	0,5	47,3	7,6	0,7	1,6
69,9	33,3	1,3	0,6	49,0	9,9	0,9	2,0
76,5	31,85	1,4	0,7	46,1	12,9	1,4	2,5

ES 2 646 006 T3

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
	122	1112a	244bb	1233xf	242	243db	C6F6H2Cl2
h	122	1112a	244bb	1233xf	242	243db	C6F6H2Cl2
93,8	30,3	1,3	1,2	40,3	16,6	3,9	2,9
99,8	30,72	1,3	1,6	40,2	15,3	4,9	2,7
122,4	40,1	1,8	1,7	35,2	10,9	6,0	1,4
127,9	36,6	1,9	1,2	38,6	10,6	6,3	1,6
145,4	27,3	1,4	0,7	51,6	11,5	2,1	1,8
151,9	27,3	1,5	0,7	48,9	13,4	1,9	2,1
168,9	27,0	1,4	0,7	50,5	12,6	1,5	2,1
175,4	27,6	1,5	0,7	50,2	12,2	1,5	1,9
192,8	27,1	1,3	0,8	50,2	12,9	1,5	2,2
199,1	27,9	1,3	0,9	52,4	10,3	1,6	1,6
216,0	27,4	1,3	0,9	50,4	12,1	1,6	2,1

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fluoración catalítica en fase líquida en un medio orgánico de producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o de una mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,2,2,3-pentacloropropano, en 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador que es un líquido iónico, llevándose a cabo dicho procedimiento en un disolvente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente está presente en una cantidad para una relación de dilución de al menos 20 %.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el disolvente está seleccionado de 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano, 1-cloro-1-fluoroetano, 1,1-difluoroetano, 1,1-dicloroetano y 1,3-dicloro-1-fluorobutano, isómeros de tetraclorofluoropropano, isómeros de triclorodifluoropropano e isómeros de diclorotrifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano, disolventes nitrados incluyendo nitrometano y nitrobenzono, sulfonas incluyendo tetrametilenosulfona y dimetilsulfona, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano o percloroetileno, o mezclas de los mismos.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la relación molar de catalizador/compuestos orgánicos está entre 2 % en moles y 90 % en moles.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 en donde se añade cloro durante la reacción.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se inyecta un gas.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en donde el flujo de gas, comparado con el flujo del producto de partida, está entre 0,5:1 y 5:1.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el producto de la reacción es extraído en estado gaseoso.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el 1,1,1,2,2-pentacloropropano contiene hasta un 20 % en moles de isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la temperatura de la reacción varía entre 30°C y 200°C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la presión de la reacción es mayor que  $2 \times 10^5$  Pa (2 bar).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la relación molar de HF:compuesto de partida está entre 0,5:1 y 50:1.
- 30 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, llevado a cabo en presencia de un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, timol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en donde el estabilizador se usa en una cantidad de 5-1000 ppm.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende:
- 35 (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o una mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,2,2,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en una fase líquida en un medio orgánico bajo condiciones suficientes para formar una mezcla de reacción que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- (ii) separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende HCl, y una segunda corriente que comprende HF y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 40 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en donde la segunda corriente comprende entre 30 % en moles y 70 % en moles de 1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno), entre 30 % en moles y 70 % en moles de HF y menos de 10 % en moles.
17. Procedimiento según la reivindicación 15 o 16, en donde la etapa (ii) es una etapa de destilación.
- 45 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 17, en donde la segunda corriente se separa adicionalmente.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en donde la corriente orgánica se purifica adicionalmente.

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 19, que comprende además una etapa de purga para extraer los materiales pesados formados durante la etapa (i).

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, llevado a cabo de forma continua.

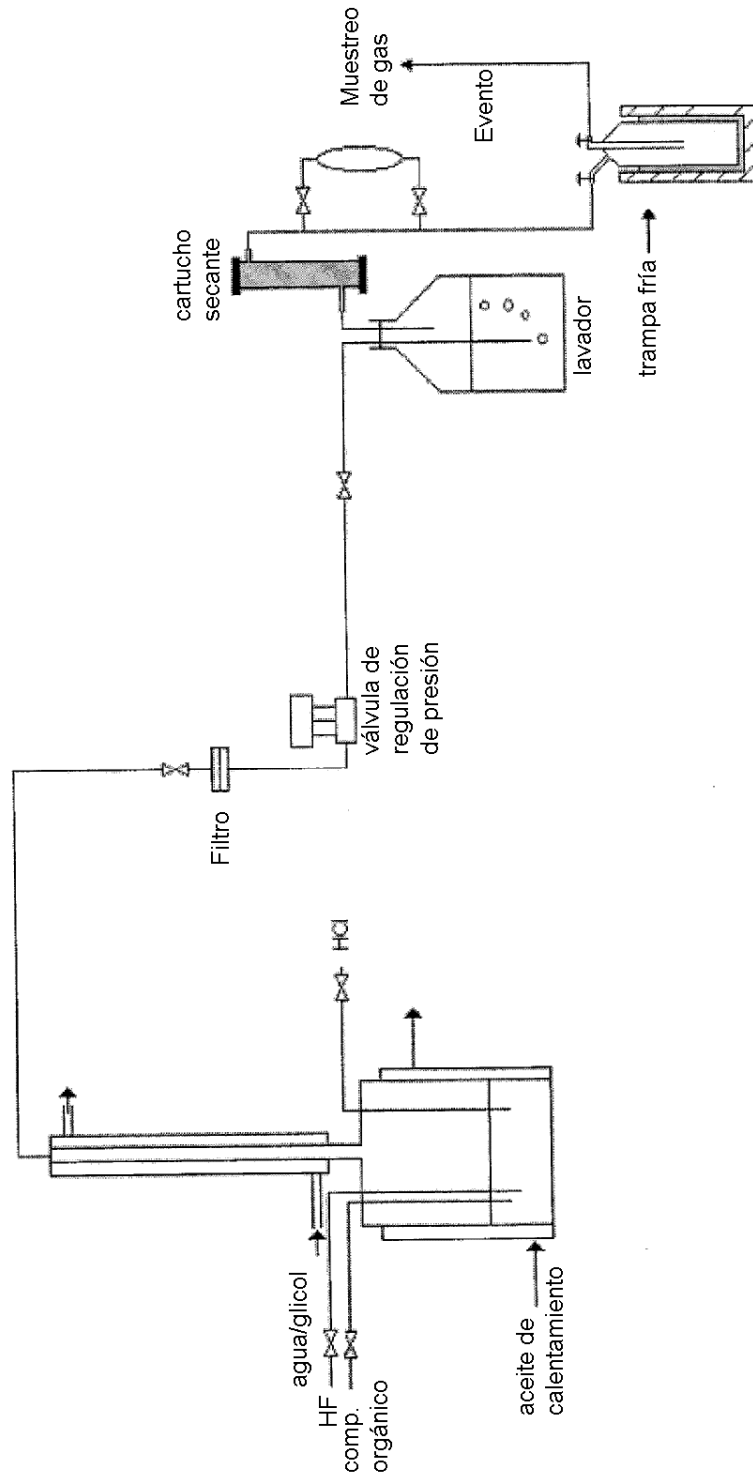


FIG 1

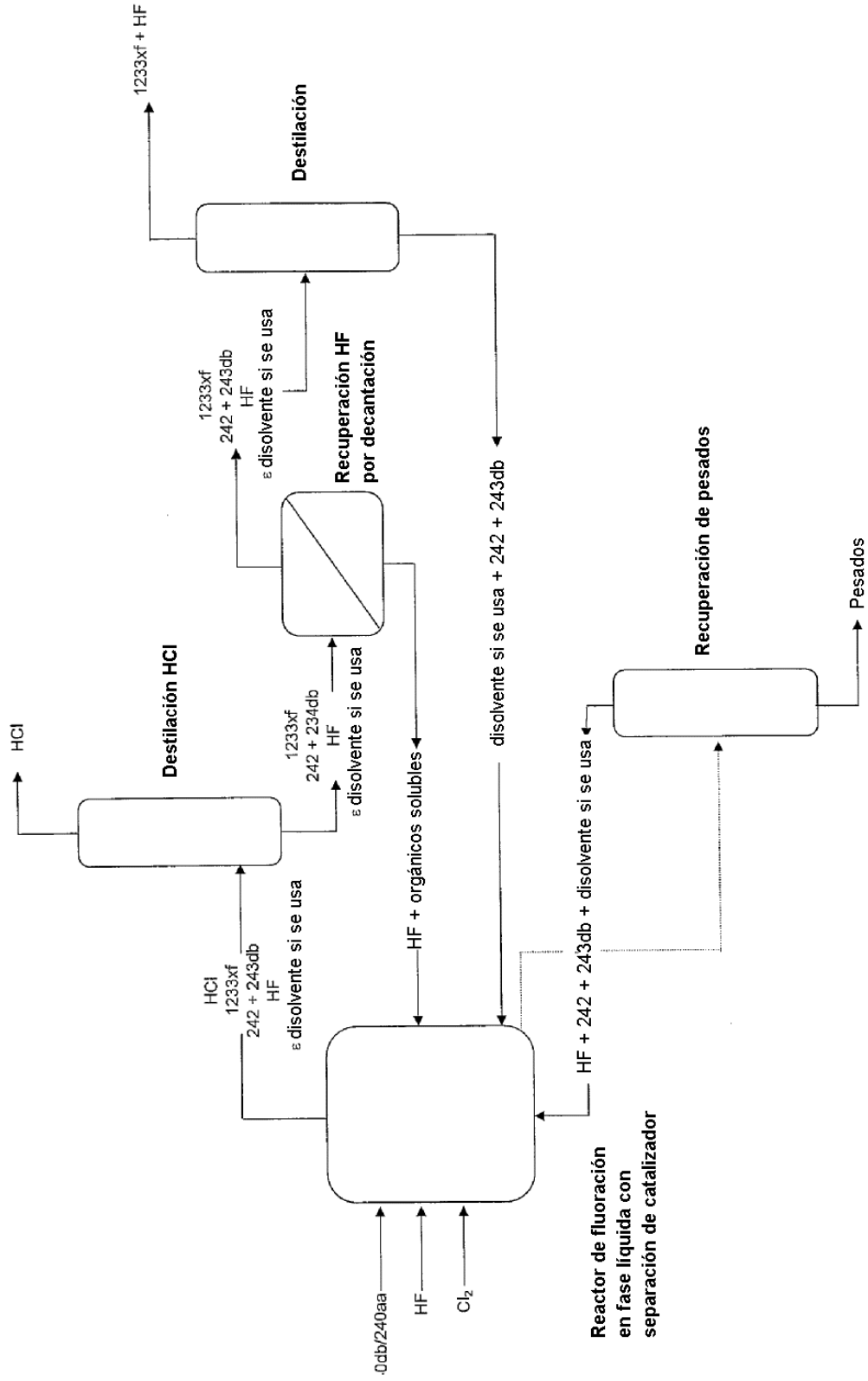


FIG 2