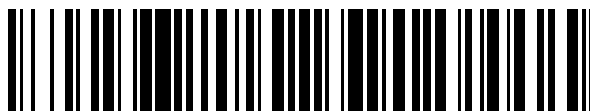


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 571**

51 Int. Cl.:

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2010 PCT/IB2010/003157**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12066375**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2010 E 10807657 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2640681**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 647 571 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) mediante fluoración de pentacloropropano en fase líquida

Campo de la invención

- 5 El objetivo de la invención es la fluoración catalítica en fase líquida del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC 240db) y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano (HCC 240aa) para dar 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 al final del uso de los clorofluorocarburos (CFCs). Compuestos menos agresivos para la capa de ozono, como los hidrofluorocarburos (HFCs), por ejemplo el HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarburos. Se demostró que estos últimos compuestos proporcionaban de hecho gases de efecto invernadero. Existe la necesidad del desarrollo de tecnologías que presenten un bajo ODP (potencial de disminución del ozono, por sus siglas en inglés) y un bajo GWP (potencial de calentamiento global, por sus siglas en inglés). Aunque los hidrofluorocarburos (HFCs), que son compuestos que no afectan a la capa de ozono, se identificaron como candidatos interesantes, presentan un valor relativamente alto de GWP. Existe aún la necesidad de encontrar compuestos que presenten un valor bajo de GWP. Como posibles alternativas se identificaron las hidrofluorolefinas (HFO) con valores muy bajos de ODP y GWP.

- 20 Se desarrollaron varios procedimientos para producir los compuestos HFO, en particular propenos. Especialmente deseados son los dos compuestos conocidos como 1233xf (2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y 1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno).

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

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

El documento de la patente WO2007/079431 describe, en el ejemplo 3, la reacción del producto 240aa en una disolución de NaOH para proporcionar el correspondiente compuesto insaturado, el cual necesita una etapa adicional, distinta, de fluoración para su conversión en 1233xf.

- 30 El documento de la patente WO90/08754 describe, en el ejemplo 4-1, la fluoración de 240aa. En este ejemplo, el reactor se carga con el 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).

En consecuencia, hay todavía necesidad de procedimientos para la producción del compuesto 1233xf.

35 Compendio de la invención

- 40 La invención proporciona un procedimiento de fluoración catalítica en fase líquida del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o del 1,1,2,2,3-pentacloropropano para dar el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, en presencia de un catalizador y que se lleva a cabo en un medio orgánico que comprende un disolvente orgánico inerte escogido entre 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 entre los que se incluyen nitrometano y nitrobenzono, sulfonas incluyendo tetrametilsulfona y dimetilsulfona, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano o percloroetileno, o sus mezclas y en el que la temperatura de la reacción varía entre 30 °C y 200 °C.

Las realizaciones son las siguientes:

- 45 - El procedimiento se lleva a cabo en un medio orgánico, opcionalmente en un disolvente, el cual cuando se usa puede estar presente en una cantidad para una proporción de dilución de al menos 20 %, preferiblemente entre 20 % y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %. El disolvente puede ser 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano.
- 50 - El catalizador es preferiblemente un líquido iónico. La proporción molar catalizador / productos 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 según una proporción molar de 0,05 a 20 % en moles, preferiblemente de 0,5 a 15 % en moles de cloro por mol de compuesto de partida.
 - Se inyecta un gas, preferiblemente HCl anhidro. La proporción de caudal de gas, respecto de la del caudal de producto de partida está entre 0,5:1 y 5:1; ventajosamente, entre 1:1 y 3:1.
- 5
- El producto de la reacción se retira en estado gaseoso.
 - El 1,1,1,2,2-pentacloropropano contiene hasta 20 % en moles de isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.
 - La temperatura de la reacción varía entre 40 °C y 170 °C, y de manera ventajosa entre 50 °C y 150 °C.
 - La presión de la reacción es mayor de 2 bar, y está preferiblemente entre 4 y 50 bar, en particular entre 5 y 25 bar.
- 10
- La proporción molar HF : compuesto de partida está entre 0,5:1 y 50:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1, y ventajosamente es de aproximadamente 5:1.
 - Se usa un estabilizador, escogido preferiblemente en el grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, timol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas. La cantidad puede ser de 5 a 1000 ppm, preferiblemente de 10 a 500 ppm.
- 15
- El procedimiento comprende, preferiblemente:
 - (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o/y 1,1,2,2,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en 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.
- 20
- 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 la serie 242 y 243.
- 25
- La etapa (ii) puede ser una etapa de destilación. La segunda corriente se puede separar adicionalmente, preferiblemente por decantación, en una corriente de HF que contiene preferiblemente HF y en una corriente orgánica que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La corriente orgánica se puede purificar más. El procedimiento puede comprender además una etapa de purga para retirar los productos pesados formados durante la etapa (i).
 - El procedimiento se lleva a cabo de manera continua.

30 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 pone en práctica la invención.

Descripción detallada de realizaciones

35 La invención se basa en los sorprendentes hallazgos de que el 240db/240aa se puede fluorar en fase líquida para dar 1233xf y que las condiciones del proceso se pueden escoger de tal forma que se consiga que la reacción tenga una selectividad sustancial para dar el producto deseado.

40 En una realización preferida, el procedimiento en fase líquida se lleva a cabo en una fase orgánica. Usar una fase orgánica mejor que una fase de HF favorece la reacción para dar 1233xf. La técnica anterior reseñada previamente describe mezclas de reacción que comprenden una parte sustancial de HF, por lo tanto una fase ácida. En una fase ácida solo se producen productos saturados. El solicitante ha encontrado que, de manera sorprendente, existen condiciones que permiten la fluoración para dar 1233xf. En especial, cuando la reacción se lleva a cabo en una fase orgánica (que comprende el material de partida 240 y/o disolvente), entonces se puede formar 1233xf. Cuando se añade HF a un medio inicial, no se quedará en el medio, ya que reacciona y la cantidad (o concentración) de HF será muy baja, en comparación con la de otros productos.

45 La expresión "fase orgánica" se refiere por lo tanto a la fase de reacción que comprende el catalizador y el material de partida y posiblemente un disolvente, si se usa, pero que está sustancialmente libre de HF. En particular, el procedimiento que se lleva a cabo en una "fase orgánica" es el procedimiento en el cual la carga inicial no comprende nada de HF, en contraste con la técnica anterior.

Debido a las condiciones de funcionamiento concretas, el 1233xf gaseoso se puede retirar del reactor en fase gaseosa, manteniendo las reacciones de polimerización a un nivel bajo.

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

5 La reacción se puede llevar a cabo en un medio disolvente líquido, siendo la zona de reacción cargada al principio con una cantidad de partida de material orgánico (el material de partida) y/o con la cantidad necesaria de disolvente, o bien siendo alimentada de manera continua con esta cantidad de disolvente (posiblemente mezclado antes con la materia prima). Cuando se lleva a cabo con disolvente, se prefiere que el disolvente se cargue al principio; sin embargo, se pueden realizar inyecciones con el objetivo de ajustar la cantidad de disolvente, si es necesario.

10 Las condiciones de reacción (en especial la presión) son tales que los reactivos son líquidos. Según una realización, los reactivos son líquidos mientras que el producto de reacción es gaseoso. El hecho de que los productos de reacción sean gaseosos permite su recuperación en fase gaseosa a la salida de la zona de reacción. El producto intermedio, especialmente el compuesto 242 (triclorodifluoropropano), es preferiblemente líquido en las condiciones de reacción, incluso aunque se puede retirar en el flujo gaseoso.

15 Según la invención, esta etapa se lleva a cabo en particular bajo una presión mayor de 2 bar. De manera ventajosa, la presión está entre 4 y 50 bar, en particular entre 5 y 25 bar.

La reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 30 °C y 200 °C, preferiblemente entre 40 °C y 170 °C, de manera ventajosa entre 50 °C y 150 °C.

20 La proporción molar HF : compuesto de partida se encuentra generalmente entre 0,5:1 y 50:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1. De manera ventajosa, se pueden usar valores de aproximadamente 5:1. La cantidad añadida de HF corresponderá a la estequiometría de la reacción (aquí, 3), a la cual se añadirá la cantidad de HF que está presente en las corrientes de salida (HF y productos orgánicos) que son usualmente mezclas azeotrópicas.

25 Las otras condiciones de reacción, en especial los caudales, pueden determinarse por los expertos de acuerdo con el conocimiento general común, dependiendo de la temperatura, presión, catalizador, proporciones de reactivos y similares. Debe tenerse cuidado de evitar que se produzcan reacciones adicionales de fluoración, de tal modo que el 1233xf sea el principal producto obtenido (aparte de productos intermedios).

30 El disolvente, si se usa, es un disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción. Tal disolvente será generalmente saturado, ventajosamente en C2 a C6, con el fin de evitar las reacciones de adición. Tales disolventes pueden ser por ejemplo los mencionados en la solicitud de patente FR2733227. Tales disolventes tienen un punto de ebullición (medido a presión atmosférica) por ejemplo mayor de 40 °C, ventajosamente mayor de 50 °C, y en particular mayor de 60 °C. Mayores temperaturas de reacción implicarán mayores presiones, de tal forma que el punto de ebullición del disolvente en las condiciones de reacción es mayor que la temperatura de puesta en práctica de la reacción.

35 Se pueden mencionar en particular como disolventes los compuestos saturados de etano, propano o butano, sustituidos por al menos dos átomos de halógeno, escogido entre cloro y flúor o una mezcla de ellos. Como ejemplo se pueden mencionar 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 ellos. También se pueden usar disolventes nitrados como nitrometano o sulfonas como tetrametilsulfona (también conocida como sulfolano) y dimetilsulfona. Un disolvente preferido es el 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano (F122). También se pueden usar disolventes posiblemente reactivos, en la medida en que el producto de su reacción sea un disolvente no reactivo. Por ejemplo, se puede usar también el precursor del F122, a saber F121 (CCl₂F-CHCl, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano), o percloroetileno.

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

45 La reacción es catalizada. Los catalizadores son catalizadores conocidos por los expertos en la técnica de fluoraciones en fase líquida.

50 Se puede usar un ácido de Lewis, un catalizador que contiene un haluro metálico, en particular que contiene un haluro de antimonio, estaño, tántalo, titanio, metales de transición como molibdeno, niobio, haluros de hierro, cesio, óxidos de metales de transición, haluros de metales del grupo IVb, haluros de metales del grupo Vb, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o una mezcla de ambos. De manera ventajosa se pueden usar cloruros y fluoruros metálicos. Ejemplos de tales catalizadores son: SbCl₅, SbCl₃, TiCl₄, SnCl₄, TaCl₅, NbCl₅, TiCl₄, FeCl₃, MoCl₆, CsCl y sus correspondientes derivados fluorados. Son adecuados los haluros metálicos pentavalentes.

55 De manera ventajosa, se puede usar un catalizador que contiene un líquido iónico. Estos líquidos iónicos son especialmente interesantes para la fluoración mediante HF en fase líquida. Se pueden mencionar los líquidos iónicos descritos en las solicitudes de patentes WO2008/149011 (en particular desde la página 4, línea 1 a la página 6 línea

15, que se incluyen como referencia) y WO01/81353 en nombre del solicitante, así como la referencia "fluoración con HF en fase líquida", Multiphase Homogenous Catalysis, ("Catálisis homogénea multifase"), editorial Wiley-VCH, (2002), 535.

- 5 Se puede funcionar con proporciones catalizador / fase orgánica (incluyendo el disolvente si se usa) variables, pero en general se preferirá que esta proporción 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 y/o 240aa sustancialmente puro, o puede ser una mezcla de los dos. En una realización, el material de partida puede ser una corriente de alimentación de 240db típica, es decir, una que contiene el isómero 240aa en una cantidad hasta un máximo de 20 %.

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

- 15 Si es necesario se puede usar una materia prima estabilizante, típicamente en cantidades de 5 a 1000 ppm, preferiblemente de 10 a 500 ppm. Este estabilizante puede ser por ejemplo p-metoxifenol, t-amilfenol, timol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y mezclas suyas,

- 20 También es posible que el producto de la reacción se retire usando un gas ligero que permita su conducción por arrastre mecánico. La retirada del 1233xf gaseoso del reactor de fase líquida mantiene las reacciones de polimerización en un nivel bajo (puesto que el material polimerizable está en el medio en pequeñas cantidades), así como las reacciones secundarias (como la adición sobre el doble enlace del 1233xf). La adición de un compuesto gaseoso puede ser ventajosa para la reacción, que se puede favorecer por ejemplo mediante la mejora de la agitación (burbujeo).

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

- 25 De manera ventajosa, este gas añadido es ácido clorhídrico anhidro. El caudal del gas de arrastre se determina según las condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, el caudal de HCl, comparado con el caudal del producto de partida es tal que la proporción molar HCl : producto de partida está entre 0,5:1 y 5:1 y ventajosamente, entre 1:1 y 3:1.

- 30 El proceso de fluoración en fase líquida según la invención se puede poner en práctica en continuo o de forma semi-continua. De acuerdo con la realización preferida, el procedimiento es en continuo.

Los reactivos (producto de partida y HF) y otros compuestos usados en la reacción (cloro, HCl anhidro) se pueden alimentar al reactor en el mismo sitio o en sitios diferentes del reactor. Una realización preferida es cuando los compuestos gaseosos se inyectan en el fondo del reactor, en particular con el fin de mejorar el arrastre mecánico y la mezcla.

- 35 Si se emplea recirculación, se puede recircular directamente en la entrada del reactor o bien en una tubería de inmersión separada.

- 40 La reacción se pone en práctica en un reactor dedicado a reacciones que implican el uso de halógenos. Tales reactores con conocidos por los trabajadores expertos y pueden comprender revestimientos que contienen Hastelloy®, Inconel®, Monel® o fluoropolímeros. El reactor se puede equipar con medios para la transferencia de calor.

La figura 2 es una representación esquemática de un procedimiento según una realización de la invención. El reactor para la reacción en fase líquida (equipado con una columna de arrastre de catalizador, no mostrada en la figura) se carga con catalizador, pentacloropropano y disolvente si se emplea. Luego, se suministran de manera continua pentacloropropano y HF. También se puede inyectar una corriente de HCl anhidro.

- 45 La corriente que se retira de la zona de reacción está en estado gaseoso y comprende principalmente 1233xf, HCl, HF, así como trazas de disolvente 122 arrastrado si existe y de otros subproductos, incluyendo isómeros de 242 y posiblemente 243 (diclorotrifluoropropano), especialmente 243db (1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano). Esta corriente se introduce en una columna de destilación de HCl. Por la parte superior de la columna se retira una corriente de HCl; por la parte inferior de la columna se retira una corriente que contiene 1233xf, 242, HF, así como trazas de 122 y 243db. Típicamente, esta corriente de la parte inferior 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 menores de 10 % en moles, preferiblemente menores de 5 % en moles, de compuestos de las series 242, 243 (especialmente 243db). Esta corriente se envía hacia una etapa de separación por decantación. Esta decantación conduce a su vez a dos corrientes. La primera corriente comprende HF y productos orgánicos solubles y el disolvente, si lo hay. Esta corriente rica en HF se devuelve a la reacción de fluoración. La segunda corriente comprende 1233xf, 242, e incluso
- 55

una cantidad de HF, así como trazas de 122 y 243db. Esta corriente se envía a una columna de destilación para separar allí sus componentes. Las trazas de 122 y 243db se recuperan por la parte inferior y se devuelven al reactor de fluoración. El producto 242 (y generalmente los productos fluorados altamente saturados de la serie 240) no se acumulan, ya que son compuestos intermedios. Por la parte superior se retira una corriente que contiene HF y 1233xf. Esta corriente de la parte superior se puede separar otra vez o bien se puede enviar directamente hacia la etapa siguiente. Los isómeros de 242 y/o de 243db se pueden reciclar en el procedimiento de la invención.

Por la parte inferior del reactor en fase líquida se retira una corriente que contiene los materiales pesados. Se cree, sin que necesariamente los autores se vinculen a esta opinión, que los materiales pesados comprenden oligómeros del tipo $C_6F_6H_2Cl_2$. La parte inferior del reactor de fluoración se purga con un caudal y una frecuencia tales que permitan evitar la acumulación de materiales pesados (la tasa de purga se define tanto por el caudal como por la frecuencia de purga, como pueden determinar fácilmente los expertos). Esta corriente se trata en una columna de recuperación de las sustancias pesadas. Estas sustancias pesadas se eliminan por el fondo de esta columna. Por la parte superior de la columna se recupera una corriente que contiene HF, isómeros de 122 y 242 y 243db; esta corriente se recicla hacia el reactor de fluoración.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

El equipo usado se describe haciendo referencia a la figura 1. Consiste en un autoclave con doble camisa de una capacidad de 1 litro, fabricado en acero inoxidable 316L, que se agita utilizando un agitador magnético. Está equipado con indicadores de presión y temperatura. Orificios en la cabeza del autoclave permiten la introducción de los reactivos y la desgasificación. Comprende en la parte superior un condensador así como una válvula para regular la presión. La temperatura del condensador se controla usando un baño termostatzado independiente.

Los productos de la reacción se extraen continuamente durante la reacción. Entran en un lavador de gases que recoge los hidrácidos HF y HCl y luego son capturados en una trampa de condensación de nitrógeno líquido. El aumento de peso del lavador de gases y de la trampa de condensación hacen posible establecer el balance de masas.

Al final del período de reacción, el medio de reacción se desgasifica con el fin de evacuar el HF restante. Para este período de desgasificación, los productos orgánicos posiblemente extraídos se capturan también, siempre después de haber pasado por el lavador de gases, lo que hace posible la eliminación de HF y HCl del flujo de gas. En una última etapa, el autoclave se abre y se vacía, se analiza una muestra de la fase orgánica después de haber hidrolizado y extraído el catalizador con una disolución de ácido clorhídrico.

Luego se realiza el análisis mediante cromatografía en fase gaseosa con una muestra de líquido expandido. El análisis por cromatografía se lleva a cabo utilizando una columna CP Sil 8, de dimensiones 50 m * 0,32 mm * 5 μ m. La programación de la temperatura del horno es la siguiente: 40 °C durante 10 minutos y luego pendiente de 4 °C/min hasta 200 °C.

Considerando que xi es la cantidad inicial de moles de materia prima y xf la cantidad total final de moles de materia prima, la conversión (%) es: $(xi - xf)/xi * 100$. 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 productos de reacción.

Ejemplos 1 a 6 (no según la invención).

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. Luego se añade HF continuamente con un caudal constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es de alrededor de 110 °C y la presión absoluta es de 9 bar. Se investigaron diferentes catalizadores: SnCl₄, SnCl₄ dopado con 0,03 moles de CsCl, TaCl₅, TiCl₄, SbCl₅, etilmetilimidazolio iónico líquido combinado con catalizador SbCl₅.

Para el ejemplo 1, la muestra de 240db usada contenía 10,7 % de isómero 240aa (1,1,2,2,3-pentacloropropano). Para cada compuesto se da la conversión.

	Catalizador	Conversión	Selectividades (%)					
			241	242	243db	1230xa	1233xf	xi
		%						
Ejemplo 1	SnCl ₄	240db: 76 % 240aa: 15 %	86,6	5,8	0	1,9	0	5,7

ES 2 647 571 T3

	Catalizador	Conversión	Selectividades (%)					
			241	242	243db	1230xa	1233xf	xi
Ejemplo 2	SnCl ₄ + CsCl	44 %	77,4	8,9	0,2	2,2	6,5	3,8
Ejemplo 3	TaCl ₅	28 %	88,4	0,2	0	0,4	0	11,0

Del ejemplo 4 al ejemplo 6, la fase orgánica no se ha analizado, ya que era algo viscosa. Solo se da el análisis de la fracción ligera que se pudo recoger.

	Catalizador	
Ejemplo 4	TiCl ₄	Recogidos 3,2 g Composición molar: 54 % 241, 1,5 % 242, 32,8 % 240db, 0 % 1233xf
Ejemplo 5	EmimCl + SbCl ₅	Recogidos 25 g Composición molar: 4,1 % 241, 50 % 242, 26,4 % 243db, 0,7 % 1233xf, 5,2 % 240db
Ejemplo 6	SbCl ₅	Recogidos 32,8 g Composición molar: 4,4 % 241, 34,2 % 242, 29,8 % 243db, 0,5 % 1233xf, 1,5 % 240db

5

De este modo, cuando el medio es un medio de HF, no tiene lugar sustancialmente conversión a 1233xf.

Ejemplos 7 (de comparación) y 8.

10 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, junto con 0,4 moles con SbCl₅, que proporcionan 0,2 moles del catalizador complejo fluorado emim⁺Sb₂F₁₁⁻emimCl). En un caso, se añaden en el autoclave como disolvente 151 g de F122 o 1,1,2-tricloro-2,2-dicloroetano. Luego se añade HF continuamente con un caudal constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es 133 °C y la presión absoluta, de 9 bar. La temperatura de consigna de la regulación del condensador se establece siempre a 90 °C. En ambos caso, a través del autoclave fluía HCl para mejorar la mezcla y ayudar a retirar los productos. La relación molar HCl a 240db es
15 cercana a 2:1.

	Ejemplo 7 (de comparación)	Ejemplo 8
F122	-	151 g
Conversión	99,1 %	99,7 %
Selectividad 1233xf (%)	19,4	54,2
Selectividad 242 (%)	27,5	15,5
Selectividad C6F6H2Cl2* (%)	2,9	4,2
Otros (%)	43,6	18,1
Total balance de masa	91,9 % en peso	91 % en peso

*: la estructura del producto C6F6H2Cl2 se identifica mediante RMN como CF₃-CCl=CH-CH=CCl-CF₃

ES 2 647 571 T3

En consecuencia, se puede producir 1233xf en cantidades sustanciales. Este producto se obtiene en un medio que no es un medio ácido sino un medio orgánico.

Ejemplos 9 y 10

- 5 Se usa el mismo aparato que en los ejemplos anteriores. Se introducen en el autoclave 0,5 moles de la 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_5 , o también representado como 0,2 moles del catalizador complejo fluorado $\text{emim}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-\text{emimCl}$) y 2 moles de F122. Luego se añade HF continuamente con un caudal constante de 1 mol/h durante 5 horas. La temperatura es 135 °C y la presión absoluta, de 9 bar. La temperatura de consigna de la regulación del condensador se establece siempre en 90 °C. En ambos casos, a través del autoclave flúa helio para mejorar la mezcla y ayudar a retirar los productos. El caudal de helio es 5 l/h.

	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Materia prima	240db con 10 % de 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
Total balance de masa	91 % en peso	93 % en peso

- 15 De este modo, la preparación de 1233xf se puede llevar a cabo tanto a partir de 240db puro como a partir de 240db que contiene el isómero 240aa. Sin que el autor se vincule necesariamente a esta opinión, el solicitante cree que la presencia del producto intermedio 242 es una indicación de que la reacción se produce, aunque a una velocidad más baja, a partir de 240aa en una forma similar cuando se compara con el 240db.

Ejemplos 11 y 12

- 20 En estos ejemplos, los reactivos se introducen de forma continua a través de un caudalímetro másico de líquidos. Se introducen 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_5 , que proporcionan 0,2 moles del catalizador complejo fluorado $\text{emim}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$) en el autoclave como medio de partida. Luego se añaden continuamente HF y 240db, con el fin de que la proporción molar entre HF y el reactivo orgánico sea cercana a 8. La temperatura es 130 - 135 °C y la presión absoluta, de 8 bar. La temperatura de consigna de la regulación del condensador se establece siempre en 90 °C. En el ejemplo 11, no se añade ningún estabilizante al reactivo 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 estabilizante.
- 25 En ambos casos a través del autoclave flúa HCl (aproximadamente 0,1 mol/h) para mejorar la mezcla y ayudar a retirar los productos. La proporción molar de HCl a 240db estaba cerca de 2:1. Se sigue la evolución de la composición molar del gas de salida con el tiempo mediante análisis GC. Los resultados muestran las ventajas asociadas con el uso del estabilizante, como se puede deducir, en especial, de la cantidad del compuesto C6.

30

ES 2 647 571 T3

Ejemplo 11

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
h	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
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
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

ES 2 647 571 T3

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
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

5 Se introducen en el autoclave como medio 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 SbCl_5 , que proporcionan 0,2 moles del catalizador complejo fluorado $\text{emim}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$). Luego se añaden continuamente HF y 240db, con el fin de que la proporción molar entre HF y el reactivo orgánico sea cercana a 8. Primero se ha diluido la disolución de 240db con 122 (400 g de 122 por kg de 240db) de tal forma que ambos componentes se alimentan juntos al reactor. El 122 se coalimenta con el fin de compensar la retirada de disolvente durante el proceso continuo. La temperatura es 130 - 135 °C y la presión absoluta, de 8 bar. La temperatura de consigna de la regulación del condensador se establece siempre en 90 °C. A través del autoclave fluye HCl (aproximadamente 0,1 mol/h) para mejorar la mezcla y ayudar a retirar los productos. La proporción molar de HCl a 240db es cercana a 2:1. Se sigue la evolución de la composición molar del gas de salida con el tiempo mediante análisis GC.

10

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
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

ES 2 647 571 T3

Tiempo	Composición molar del gas de salida (%)						
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

1. Procedimiento de fluoración catalítica en fase líquida del producto 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,2,3-pentacloropropano para dar el producto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, en presencia de un catalizador y que se lleva a cabo en un medio orgánico que comprende un disolvente orgánico inerte escogido entre 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 entre los que se incluyen nitrometano y nitrobenzeno, sulfonas incluyendo tetrametilensulfona y dimetilsulfona, 1,1,2-tricloro-2-fluoroetano o percloroetileno, o sus mezclas y en el que la temperatura de la reacción varía entre 30 °C y 200 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el disolvente está presente en una cantidad para una proporción de dilución de al menos 20 %, preferiblemente entre 20 % y 80 %, ventajosamente entre 40 % y 60 %.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el disolvente es 1,1,2-tricloro-2,2-difluoroetano.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el catalizador es un líquido iónico.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la proporción molar catalizador / productos orgánicos está 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.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual se añade cloro durante la reacción preferiblemente según una proporción molar de 0,05 a 20 % en moles, preferiblemente de 0,5 a 15 % en moles de cloro por mol de compuesto de partida.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual se inyecta un gas, preferiblemente HCl anhidro.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el caudal de gas, respecto del caudal del producto de partida está en una proporción entre 0,5:1 y 5:1; ventajosamente, entre 1:1 y 3:1.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el producto de la reacción se retira en estado gaseoso.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el 1,1,1,2,2-pentacloropropano contiene hasta un máximo de 20 % en moles del isómero 1,1,2,2,3-pentacloropropano.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la temperatura de la reacción varía entre 40 °C y 170 °C, y de manera ventajosa entre 50 °C y 150 °C.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la presión de la reacción es mayor de 2 bar, está preferiblemente entre 4 y 50 bar, en particular entre 5 y 25 bar.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la proporción molar HF : compuesto de partida está entre 0,5:1 y 50:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1, y ventajosamente es de aproximadamente 5:1.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, llevado a cabo en presencia de un estabilizante, escogido preferiblemente en el grupo que consiste en p-metoxifenol, t-amilfenol, timol, limoneno, d,l-limoneno, quinonas, hidroquinonas, epóxidos, aminas y sus mezclas.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el estabilizante se usa en una cantidad de 5 a 1000 ppm, preferiblemente de 10 a 500 ppm.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende:
 - (i) poner en contacto 1,1,1,2,3-pentacloropropano o/y 1,1,2,2,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en 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.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, la segunda corriente comprende entre 30 % en moles y 70 % en moles de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (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 triclorodifluoropropano (242) y diclorotrifluoropropano (243).
18. Procedimiento según las reivindicaciones 16 o 17, en el que la etapa (ii) es una etapa de destilación.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 18, en el que la segunda corriente se separa adicionalmente, preferiblemente por decantación, en una corriente de HF que contiene principalmente HF y en una corriente orgánica que contiene 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la corriente orgánica se purifica adicionalmente.
- 5 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 20, que comprende además una etapa de purga para retirar los productos pesados formados durante la etapa (i)
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se lleva a cabo en continuo.

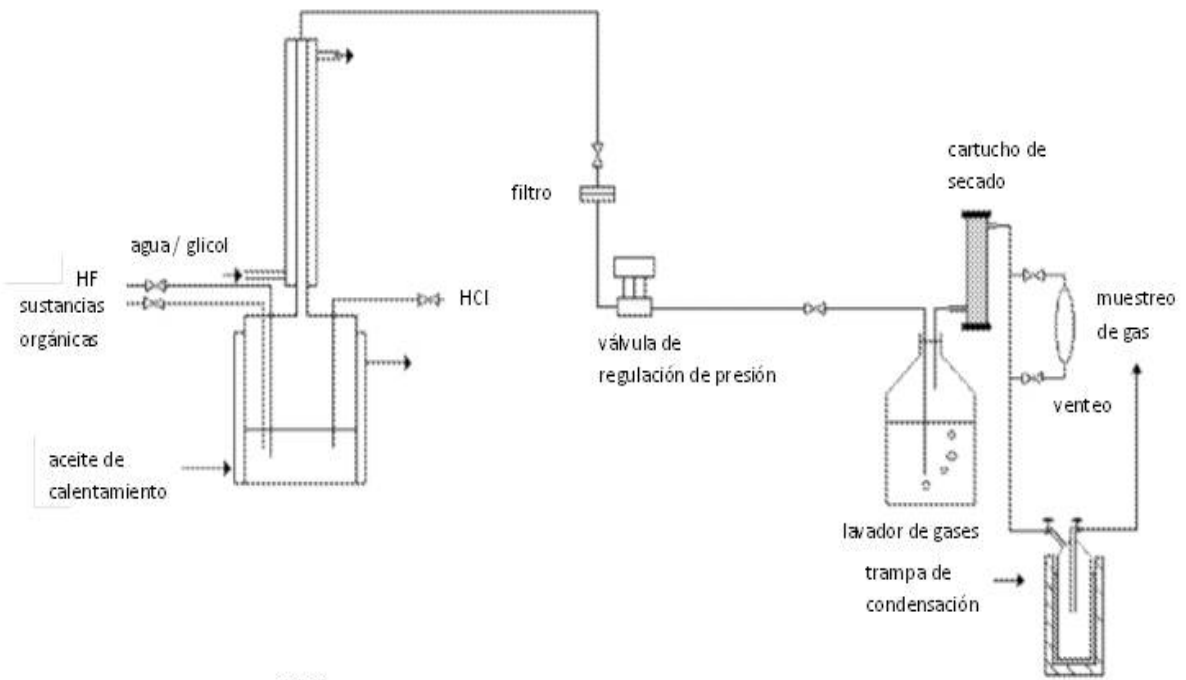


FIG1

