(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 660 601**

(51) Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/35 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014** **PCT/US2014/014360**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014** **WO14121171**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014** **E 14746002 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** **EP 2951140**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usando un catalizador de transferencia de fase**

(30) Prioridad:

04.02.2013 US 201361760321 P
30.01.2014 US 201414168065

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2018

(73) Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

(72) Inventor/es:

TUNG, HSUEH SUNG;
WANG, HAIYOU;
MERKEL, DANIEL C.;
COTTRELL, STEPHEN A.;
POKROVSKI, KONSTANTIN A. y
SHANKLAND, IAN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 660 601 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 preparación de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno usando un catalizador de transferencia de fase.

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica los beneficios de la solicitud de patente provisional de los EE. UU. Nº de serie 61/760.321 presentada el 4 de febrero de 2013.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos halogenados, más concretamente a un procedimiento para la preparación de hidroclorofluoroolefinas, e incluso más concretamente a un procedimiento para la producción de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) a partir de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HFC-240fa) mediante el uso de un catalizador de transferencia de fase.

Antecedentes de la invención

Los compuestos químicos basados en clorofluorocarbonos (CFC) se han utilizado ampliamente en la industria en diversas aplicaciones diferentes que incluyen, entre otros, su uso como refrigerantes, propulsores de aerosol, agentes de expansión y disolventes, entre otros. Sin embargo, se sospecha que determinados CFC son causantes de la reducción de la capa de ozono de la Tierra. Por consiguiente, como reemplazo de los CFC se han introducido sustitutos más respetuosos con el medio ambiente. Por ejemplo, se acepta que el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) presenta propiedades físicas favorables para determinadas aplicaciones industriales como los agentes de expansión de espuma y disolventes, y por lo tanto se considera que es un buen sustituto de los CFC utilizados anteriormente para estas aplicaciones. Desafortunadamente, en la actualidad se cree que el uso de determinados hidrofluorocarbonos en aplicaciones industriales, incluido el HFC-245fa contribuye al calentamiento global. Por consiguiente, actualmente se están buscando sustitutos de los hidrofluorocarbonos que sean más respetuosos con el medio ambiente.

El compuesto 1-cloro-3,3,3-trifluopropeno, también conocido como HCFO-1233zd o simplemente 1233zd, es un candidato para reemplazar el HFC-245fa en algunas aplicaciones, incluido el uso como agentes de expansión y disolventes. El compuesto 1233zd tiene un isómero Z y un isómero E. Debido a las diferencias en las propiedades físicas entre estos dos isómeros, 1233zd (E) puro, 1233zd (Z) puro o determinadas mezclas de los dos isómeros pueden resultar adecuadas para aplicaciones particulares como refrigerantes, propulsores, agentes de expansión, disolventes o para otros usos.

Es sabido que 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se puede preparar por fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) en un reactor en fase líquida (véase, por ejemplo, el documento US 2011/0201853 A1). La fluoración de HCC-240fa sin catalizador usando HF anhidro es lenta debido a su baja solubilidad y limitada superficie de contacto entre HCC-240fa y HF.

También se conocen procedimientos para mejorar la velocidad de reacción y/o aumentar la transformación de HCC-240fa en 1233zd. Estos incluyen un aumento de la velocidad de agitación y/o un aumento de la temperatura de reacción. Sin embargo, el aumento en la velocidad de agitación puede aumentar la superficie de contracto entre las dos fases sólo en un cierto grado. Por ello, la velocidad de la reacción o la transformación están limitadas por el aumento en la velocidad de agitación. Aunque es cierto que la velocidad de una reacción aumenta al aumentar la temperatura, los subproductos irán acompañados por el aumento de la temperatura de la disolución. Por tanto, existe la necesidad de medios mediante los cuales se pueda mejorar la velocidad de la reacción sin estos efectos perjudiciales.

Compendio de la invención

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que la fluoración de 240fa con HF anhidro se realiza en presencia de un catalizador de transferencia de fase, que facilita la reacción entre estos dos componentes de reacción incompatibles para producir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

En otra realización, el procedimiento de la presente invención implica una reacción de fluoración en una sola etapa de un reactivo orgánico que comprende 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con HF anhidro en presencia de un catalizador de transferencia de fase y opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico polar para producir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) más HCl como subproducto. Además de HCC-240fa como material reactivo orgánico, el 240fa puede estar en una mezcla con uno o más de 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za) y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd). Alternativamente, cada 1230za y/o 1230zd puede ser el material orgánico reactivo principal, que puede estar opcionalmente mezclado con 240fa y/o el otro 1230zd o 1230za.

Las personas con experiencia ordinaria en la técnica(s) a las que se refiere la presente invención deberían comprender que cualquiera de las características descritas en la presente memoria en relación con cualquier aspecto y/o realización de la presente invención se pueden combinar con una o más de cualquiera de las demás

características de cualquiera de los otros aspectos y/o realizaciones de la presente invención descritos en la presente memoria, con las modificaciones adecuadas para garantizar la compatibilidad de las combinaciones. Se considera que dichas combinaciones son parte de la presente invención contempladas por esta divulgación.

Se debe entender que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada a continuación son solo a modo de ejemplo y explicativas y no son restrictivas de la invención reivindicada. Otras realizaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a partir del examen de la memoria descriptiva y de la práctica de la invención divulgados en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

Tal como se ha comentado anteriormente, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que la fluoración de un material orgánico que comprende 240fa con HF anhidro se realiza en presencia de un catalizador de transferencia de fase, que facilita la reacción entre estos dos componentes de reacción incompatibles.

En una realización, la química de la reacción para este procedimiento de la presente invención implica una reacción de fluoración de una sola etapa de un reactivo orgánico que comprende 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za), 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd) o sus diversas mezclas, con HF anhidro en presencia de un catalizador de transferencia de fase y opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico polar para producir 1-cloro-3,3,3-trilfuoropropeno (1233zd) más HCl como subproducto. Un material reactivo orgánico preferido comprende 240fa.

La reacción de fluoración se realiza conveniente y preferentemente en presencia de un catalizador de transferencia de fase. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes diferentes e incompatibles, a saber reactivos orgánicos seleccionados y HF. Aunque varios catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes formas, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención siempre y cuando el catalizador de transferencia de fase facilite la reacción de fluoración.

Un catalizador de transferencia de fase útil comprende sal onio que incluye una sal de fosfonio cuaternario y sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen, pero no se limitan a, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible comercialmente bajo las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio, cloruro de trifenilmetilfosfonio, sales de 4-dialquilaminopiridinio como cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfin]iminio y cloruro de tetratris[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio. Un ejemplo preferido, pero no limitante, de un catalizador de transferencia de fase es Aliquat 336.

Se debe emplear una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase con el fin de efectuar la reacción deseada; dicha cantidad se puede determinar fácilmente por medio de una experimentación reducida una vez se hayan seleccionado los reactivos, las condiciones del procedimiento y el catalizador de transferencia de fase. Normalmente, la cantidad de catalizador empleada en relación con la cantidad de reactivos seleccionados varía de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 % en moles; preferentemente, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 % en moles; e incluso más preferentemente, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 % en moles.

La reacción de fluoración se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un disolvente aprótico polar para mejores resultados además de la presencia de un catalizador de transferencia de fase. Ejemplos no limitantes de disolvente aprótico polar incluyen dimetilformamida, dimetilsulfóxido y similares. Para efectuar la reacción deseada debería emplearse una cantidad eficaz de disolvente; dicha cantidad se puede determinar mediante una experimentación reducida una vez se hayan seleccionado los reactivos, las condiciones del procedimiento y el catalizador de transferencia de fase. Normalmente, la cantidad de disolvente empleada en relación con la cantidad del reactivo seleccionado varía de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 % en moles; preferentemente, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 % en moles; e incluso más preferentemente, e aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 % en moles.

La reacción de fluoración de HCC-240fa, HCO-1230za, HCO-1230zd o sus diversas mezclas, se puede llevar a cabo en un reactor agitado en fase líquida. Preferentemente el reactor es construido a partir de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del HF y HCl, como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy o recipientes de acero forrados con un fluoropolímero. El reactor está equipado con un agitador. Dichos reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica.

En realizaciones preferidas, el reactor está equipado además con una columna de rectificación que permite que el producto deseado salga (junto con los subproductos HCl, productos orgánicos ligeros como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), y fluoruro de hidrógeno en una cantidad superior a la de la composición azeotrópica), al tiempo que se retiene la mayor parte del HF, más los productos orgánicos subfluorados como 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa), 1,3,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231zd), 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242fa), 1,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232zd), 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano

(HCFC-243fa) y similares.

En el reactor de fluoración se pueden cargar HF, alimentación orgánica, es decir, HCC-240fa, o HCO-1230za o HCO-1230zd o sus diversas mezclas, un catalizador de transferencia de fase y, opcionalmente, un disolvente aprótico polar, y la reacción se puede iniciar inmediatamente tras el calentamiento hasta la temperatura de reacción deseada al tiempo que se mantiene la agitación. El flujo de HF al reactor puede reanudarse y se puede iniciar, inmediatamente, la adición del reactivo seleccionado para causar la reacción continua.

Alternativamente, se pueden añadir de una sola vez como una carga discontinua una gran cantidad de HCC-240fa, o HCO-1230za o HCO-1230zd o sus diversas mezclas, y después al reactor se puede añadir gradualmente HF (operación semi-discontinua). Alternativamente, se puede añadir de una sola vez una gran cantidad de HF como una carga discontinua, y después al reactor se pueden añadir gradualmente HCC-240fa, o HCO-1230za o HCO-1230zd o sus diversas mezclas (operación semi-discontinua).

El control adecuado de la temperatura del refrigerante y una acción de reflujo suficiente son deseables para que sea efectivo el funcionamiento óptimo de la columna de rectificación. Las condiciones generales de funcionamiento que han demostrado ser adecuadas para la reacción y la columna de rectificación son: presión de funcionamiento del reactor de 689 kPa a 3.447 kPa (100 psig a 500 psig) mantenida por una válvula de control del flujo de salida de la columna de rectificación; temperatura del reactor de 65 ºC a 175 ºC, con calor principalmente proporcionado por un flujo de vapor dentro de la manta del reactor, adicionalmente suministrado por sobrecalentamiento de la alimentación de HF de 70 ºC a 180 ºC con vapor a alta presión; aplicación de enfriamiento de -40 ºC a 35 ºC al intercambiador de calor en la parte superior de la columna de rectificación para inducir reflujo; temperatura en la parte central del revaporizador aproximadamente de 5 ºC a 60 ºC por debajo de la del reactor.

Preferentemente, la reacción se mantiene en condiciones de temperatura y/o presión eficaces para aumentar la proporción relativa de los isómeros (E) frente a (Z) de 1233zd al tiempo que se minimiza la reacción de HF con el 1233zd resultante que podría llevar a la formación de HFC-244fa, que a su vez puede reaccionar además para producir HFO-1234ze. Se ha descubierto que manteniendo la reacción en las condiciones de funcionamiento siguientes, particularmente, un intervalo de temperatura de 65 ºC a 175 ºC, más preferentemente de 85 ºC a 155 ºC, y lo más preferentemente de 95 ºC a 150 ºC, produce una proporción elevada de 1233zd(E) frente a 1233zd(Z).

Los siguientes son ejemplos de la invención y no se deben interpretar como limitantes.

Ejemplos comparativos

Ejemplo 1

En este experimento por lotes, no se empleó un catalizador de transferencia de fase. En un reactor Parr de un galón, con agitación, a temperatura ambiente, se cargaron 282,9 gramos de HF y 246,2 gramos de HCC-240fa (1,1,1,3,3-pentacloropropano) (proporción molar de 12,4 a 1 de HF:HCC-240fa). Después, se puso en marcha el mezclador para asegurar que los contenidos del reactor se mezclaban bien. Después, el reactor se calentó a la temperatura deseada. Tras el calentamiento, la presión empezó a elevarse a medida que se producía el subproducto HCl como resultado de una reacción de fluoración. El reactor se calentó hasta aproximadamente 110 ºC a lo largo de varias horas y se mantuvo a esta temperatura. La presión se controló en el intervalo de 1.724 kPa a 2.241 kPa (250 a 325 psig) por extracción mediante ventilación del HCl generado en la reacción en una trampa de hielo seco (DIT).

Al final de la reacción, es decir, después de aproximadamente 9,5 horas, (determinado por falta de generación de HCl), la presión del reactor se ventiló dentro de la DIT. El producto crudo de la DIT se transfirió a un cilindro de absorción Monel de 1 l (congelado en hielo seco) con aproximadamente 400 gramos de agua. El cilindro de absorción se dejó calentar hasta la temperatura ambiente, y una muestra de la capa orgánica que se había formado en el cilindro (en el cilindro estaban presentes capas acuosa y orgánica en el momento de la descarga) se extrajo y se analizó por cromatografía de gases (CG). Los resultados de la CG mostraron 4,48 % CG de 245fa, 90,61 % CG de 1233zd(E), 0,22 % CG de 244fa y 2,93 % CG de 1233zd(Z).

La cantidad de capa orgánica recogida se cuantificó posteriormente mediante un análisis adicional de las diferentes fases y se obtuvieron 75,4 gramos. La fase orgánica que quedó en el reactor después de la ventilación se recuperó enfriando rápidamente el reactor con aproximadamente 300 a 400 gramos de agua para absorber HF y HCl y añadiendo después aproximadamente 100 gramos de tetracloruro de carbono. Después se abrió el reactor y su contenido se vertió en una botella de plástico. La fase orgánica se separó de la fase acuosa mediante el uso de un embudo separador. La cantidad de productos pesados recogidos del reactor se calculó restando el peso de CCl_4 añadido al reactor del peso total de la fase orgánica recogida y se obtuvieron 96,9 gramos. El análisis mediante CG/EM y CG de la capa orgánica se prosiguió y mostró 3 picos distintos atribuidos a las especies subfluoradas, 91,057 % CG de HCFC-241fa; 0,760 % CG de HCFC-242fa; y el material de partida 8,183 % CG de HCC-240fa.

Ejemplo 2

El experimento descrito en el Ejemplo 1 se repitió empleando el mismo equipamiento y el procedimiento excepto que se usó un catalizador de transferencia de fase. Además, se cargaron en el reactor 2 g de Aliquat 336 (uno de los

muchos catalizadores de transferencia de fase de tipo cuaternario disponibles comercialmente de reactividad similar). El reactor se calentó a 110ºC y se mantuvo a esa temperatura. Se observó que a las 5 horas la reacción se había terminado. Como producto crudo se recuperaron aproximadamente 80 g de productos orgánicos ligeros; los resultados de la CG muestran que los productos orgánicos contienen 3,48 % CG de 245fa; 91,61 % CG de 1233zd(E); 0,12 % CG de 244fa; y 3,03 % CG de 1233zd(Z). Del reactor se recuperaron aproximadamente 90 g de productos orgánicos pesados; el análisis por CG indica que los compuestos orgánicos comprenden especies subfluoradas 90,03 % CG de HCFC-241fa; 2,48 % CG de HCFC-242fa; y el material de partida 6,50 % CG de HCC-240fa.

Tal como se emplean en la presente memoria, las formas en singular “un”, “una” y “el” y “la” incluyen el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, cuando se proporciona una cantidad, concentración u otro valor o parámetro ya sea en un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, se debe entender que describe específicamente todos los intervalos formados de cualquier par de cualquier límite superior o valor preferido del intervalo y de cualquier límite inferior o valor preferido del intervalo, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando un intervalo de valores numéricos se enumera en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el intervalo pretende incluir sus criterios de valoración, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) que comprende la fluoración de un reactivo orgánico seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,1,3,3,-tetracloropropeno (HCO-1230za), 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd) o sus mezclas, con fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en presencia de una cantidad eficaz de un catalizador de transferencia de fase.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el reactivo orgánico comprende HCC-240fa.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el HCC-240fa está mezclado con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za),

1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd) o una mezcla de 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230za) y 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd).

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el reactivo orgánico comprende HCO-1230za.

5. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el HCO-1230za está mezclado con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd), o una mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) y 1,3,3,3-tetracloropropeno (HCO-1230zd).

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el reactivo orgánico comprende HCO-1230zd.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde el HCO-1230zd está mezclado con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), 1,1,3,3,-tetracloropropeno (HCO-1230za), o una mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) y 1,1,3,3,-tetracloropropeno (HCO-1230za).

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el catalizador de transferencia de fase comprende una sal onio seleccionada del grupo que consiste en sales de fosfonio cuaternario o sales de amonio cuaternario.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde la sal de fosfonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio, cloruro de trifenilmetilfosfonio, sales de 4-dialquilaminopiridinio como cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis[tris(dimetilamino)fosfin]iminio y cloruro de tetratris[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio.

10. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde la sal de amonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilmaonio, cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio e hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio.