

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 482**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2011** **PCT/JP2011/054055**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011** **WO11102538**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011** **E 11708112 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018** **EP 2536676**

54 Título: **Procedimiento para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

19.02.2010 US 282494 P

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

11.05.2018

73 Titular/es:

DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
Umeda Center Building 4-12, Nakazaki-Nishi 2-
chome
Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8323, JP

72 Inventor/es:

YAMASHITA, TSUNEO;
NOSE, MASATOSHI y
KATSUKAWA, KENICHI

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 667 482 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 producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

10 **Técnica anterior**

El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) de fórmula $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ es un compuesto útil como un producto intermedio para producir varios fluorocarbonos, y también como un componente monomérico de diversos tipos de polímeros. También se ha sugerido la posibilidad de usar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como un agente de soplado o un propelente.

Un procedimiento conocido para preparar HCFO-1233xf comprende hacer reaccionar fluoruro de hidrógeno (HF) anhidro en una fase gaseosa en presencia de un catalizador. Por ejemplo, el documento WO 2007/079431 da a conocer un procedimiento que comprende la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa, $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$) en una fase gaseosa en presencia de un catalizador basado en cromo. El documento WO 2008/054781 también notifica un procedimiento que comprende la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno en fase gaseosa en presencia de un catalizador basado en cromo. Además, el documento WO 2009/015317 enseña que puede fluorarse 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db), 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf), etc. usando un estabilizador para minimizar el deterioro del catalizador.

Sin embargo, los procedimientos divulgados en la bibliografía anterior padecen diversas desventajas. Por ejemplo, se requiere una mejora adicional en el rendimiento de HCFO-1233xf, el uso de un catalizador es costoso, y se producen muchos productos en la reacción además del producto objetivo, es decir, HCFO-1233xf, dando como resultado una selectividad insatisfactoria. Además, dado que la actividad catalítica tiende a disminuir a medida que avanza la reacción, se han hecho muchos intentos, tales como usar un estabilizador, con el propósito de minimizar la desactivación del catalizador.

R.N. Haszeldine, J. Am. Chem. Soc., 2495-2504 (1951) enseña un procedimiento para producir HCFO-1233xf, que comprende someter 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-243db) a una reacción de deshidrocloración en una disolución alcalina usando un recipiente hermético. Sin embargo, este procedimiento es problemático porque se tarda mucho tiempo en que se complete la reacción, el rendimiento es de tan sólo aproximadamente el 50 % y la eficacia de producción es insatisfactoria.

Además, también se ha notificado un método que comprende someter 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db) como un material de partida a deshidrocloración en una disolución que contiene un alcohol y una disolución acuosa de hidróxido de metal alcalino para producir 1,1,1,2-tetracloropropeno, y someter el 1,1,1,2-tetracloropropeno producido a fluoración usando SbF_3 , (véase R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 3371-3378 (1953)). Sin embargo, en este procedimiento, el uso de SbF_3 altamente corrosivo como un agente de fluoración requiere un reactor específico; además, debido a que se usa SbF_3 en un equivalente por equivalente de HCFO-1233xf, se genera una gran cantidad de SbCl_3 como un subproducto. Por tanto, para reciclar SbCl_3 as SbF_3 , se requiere un tratamiento de fluoración con fluoruro de hidrógeno. Debido a esto, la operación se vuelve complicada, y por tanto no es apropiada para la producción industrial.

Tal como se describió anteriormente, no se ha logrado aún en la actualidad un procedimiento económicamente adecuado para producir fácilmente HCFO-1233xf con un alto rendimiento.

50 **Sumario de la invención****Problema técnico**

La presente invención se ha logrado en vista de los problemas precedentes encontrados en la técnica anterior. Un objeto principal de la presente invención es proporcionar un procedimiento novedoso que pueda producir HCFO-1233xf con un alto rendimiento en condiciones industrialmente ventajosas.

60 **Solución al problema**

Los presentes inventores llevaron a cabo investigaciones extensas para lograr el objeto anterior. Como resultado, encontraron que cuando se usa un alcano que contiene flúor representado por una fórmula específica como un material de partida y se mezcla con una disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo en fase líquida en presencia de un catalizador para llevar a cabo una reacción de deshidrohalogenación, se permite que la reacción avance a una temperatura relativamente baja, y puede obtenerse el HCFO-1233xf objetivo con un rendimiento muy alto. Los presentes inventores encontraron que el procedimiento

descrito anteriormente es muy ventajoso para propósitos industriales. De ese modo, se logró la presente invención.

Específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf; $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$) que comprende mezclar en estado líquido un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{X}$, en la que X es halógeno, con una disolución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos en presencia de al menos un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario y disolventes apróticos para deshidrohalogenar el $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{X}$, en el que la deshidrohalogenación se lleva a cabo de manera continua mientras que el $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$ producido se recoge mediante destilación.

Realizaciones preferidas de la invención son tal como se definen en las reivindicaciones dependientes adjuntas y/o en la siguiente descripción detallada.

A continuación en el presente documento, se describe en detalle el procedimiento de producción de la presente invención.

Compuesto de partida

Según la presente invención, se usa un alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, en la que X es halógeno, como un material de partida. Este alcano que contiene flúor es un compuesto conocido que puede obtenerse fácilmente. En la fórmula anteriormente mencionada, pueden ejemplificarse F, Cl, Br y I como el halógeno.

Procedimiento de reacción

En el procedimiento de producción de la presente invención, se usa un alcano que contiene flúor de la fórmula anterior en estado líquido como un compuesto de partida. El procedimiento comprende mezclar este alcano que contiene flúor con una disolución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos para llevar a cabo una reacción de deshidrohalogenación del compuesto de partida mediante una reacción en fase líquida en un sistema de reacción de dos fases.

En el presente procedimiento, por ejemplo, puede usarse hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o hidróxido de cesio como el hidróxido de metal alcalino. Como ejemplos del hidróxido de metal alcalinotérreo, puede usarse hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de bario o hidróxido de estroncio. Pueden usarse los hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos mencionados anteriormente solos, o en una combinación de dos o más.

No hay ninguna limitación particular en la concentración del hidróxido de metal en la disolución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos. Generalmente, pueden usarse disoluciones acuosas que tienen una concentración del 5 % en peso a la saturación. En particular, cuando se usa una disolución acuosa que tiene una concentración del 20-50 % en peso, el peso específico de la disolución acuosa estará próximo al de un alcano que contiene flúor, que se usa como material de partida. Esto logra una capacidad de dispersión excelente entre los mismos, permitiendo que la reacción avance eficazmente, y permitiendo una reducción en la cantidad del catalizador usado mencionado a continuación.

La cantidad de la disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal puede ajustarse de manera que la cantidad del componente de metal contenido en el mismo sea de 1-1,5 equivalentes, por equivalente de un alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, usado como un material de partida. Específicamente, cuando se usa un hidróxido de un metal alcalino, que es un metal monovalente, como hidróxido de metal, una disolución acuosa puede contener el hidróxido de metal alcalino en una cantidad de 1-1,5 mol, por 1 mol del alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$. Cuando un hidróxido de un metal alcalinotérreo, que es un metal divalente, se usa como hidróxido de metal, una disolución acuosa puede contener el hidróxido de metal alcalinotérreo en una cantidad de 0,5-0,75 mol, por 1 mol del alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$.

En el presente procedimiento, el alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$ se mezcla con una disolución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos en presencia de un catalizador. Esto permite que se realice una reacción de deshidrohalogenación del alcano que contiene flúor en la interfase entre la fase del alcano que contiene flúor y una fase acuosa que contiene el hidróxido de metal, produciendo de ese modo el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) objetivo.

El catalizador es al menos un catalizador seleccionado de catalizadores de transferencia de fase seleccionados de sales de amonio cuaternario, y disolventes polares apróticos. Puede producirse el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) objetivo como un resultado de la reacción en fase líquida, con un alto rendimiento en un menor periodo de tiempo y a una temperatura de reacción relativamente baja, llevando a cabo la reacción de deshidrohalogenación anteriormente mencionada en presencia de un catalizador de este tipo.

Ejemplos de sales de amonio cuaternario como catalizadores de transferencia de fase incluyen, pero no se limitan particularmente a, bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), bromuro de trimetilbencilamonio, bromuro de trietilbencilamonio y cloruro de trioctilmetilamonio (TOMAC).

No hay ninguna limitación en los disolventes apróticos polares, siempre que tengan polaridad y no tengan protones activos. Ejemplos de los mismos incluyen tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, carbonato de propileno, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, bis(2-metoxietil) éter, 1,4-dioxano, dietiléter y diisopropiléter.

Estos catalizadores pueden usarse solos, o en una combinación de dos o más. De estos, cloruro de trioctilmetilamonio (TOMAC), que es un catalizador de transferencia de fase, es particularmente preferible.

La cantidad del catalizador no está particularmente limitada. Es preferible que se use un catalizador de transferencia de fase en una cantidad de 0,3-5 partes en peso (pbw, *parts by weight*), y que se use un disolvente polar aprótico en una cantidad de 10-50 pbw, basándose en 100 pbw del alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$.

Según el presente procedimiento, mezclando una disolución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, un alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$ y un catalizador, se permite que se realice una reacción de deshidrohalogenación de un alcano que contiene flúor. Se añaden estos componentes en un orden arbitrario. Además, no hay ninguna limitación para el método de agitación; puede emplearse apropiadamente un método mediante el que cada componente puede mezclarse homogéneamente. La reacción puede realizarse, por ejemplo, provocando una agitación mecánica suficiente de una disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal y un catalizador, y añadiendo el alcano que contiene flúor de fórmula $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$ gota a gota a la disolución acuosa resultante.

La temperatura de reacción puede ajustarse a un intervalo de temperatura en el que tanto la disolución acuosa de hidróxido de metal como el alcano que contiene flúor pueden existir como un líquido, generalmente 0-30 °C. Según la presente invención, puede obtenerse el HCFO-1233xf objetivo con un alto rendimiento a la temperatura de reacción relativamente baja anteriormente mencionada.

En el presente procedimiento, se usa un aparato de reacción en el que se une una columna de destilación a un reactor para mezclar una disolución acuosa que contiene un hidróxido de metal, un alcano que contiene flúor y un catalizador. Con este aparato de reacción, se produce de manera continua HCFO-1233xf usando el material de partida en estado líquido, y llevando a cabo una reacción de deshidrohalogenación a una temperatura que excede aproximadamente 14 °C, que es el punto de ebullición del HCFO-1233xf objetivo, por ejemplo, a 14-30 °C, y aislando y recogiendo de manera continua el HCFO-1233xf producido mediante destilación. En particular, es preferible que esta reacción se lleve a cabo a una temperatura de 14-20 °C. Una temperatura de reacción excesivamente alta no es preferible debido a que los materiales de partida se incorporan fácilmente en el producto de reacción recogido mediante destilación. Por el contrario, una temperatura de reacción excesivamente baja tampoco es preferible debido a que el producto de reacción se disuelve en la disolución de reacción, lo que permite que la reacción avance adicionalmente, produciendo un subproducto, es decir, un compuesto de propino, que se incorpora fácilmente en el producto de reacción recogido mediante destilación.

En el método anteriormente mencionado, puede producirse HCFO-1233xf de manera continua mediante la adición apropiada al reactor del alcano que contiene flúor y el óxido de metal consumido durante la reacción.

Reciclaje de la disolución de reacción

En el procedimiento de producción de la presente invención, se produce un haluro de metal como subproducto, distinto del HCFO-1233xf objetivo. Generalmente, un haluro de metal tiene una baja solubilidad en comparación con el hidróxido de metal usado como material de partida, y por tanto precipitará en una disolución de reacción. Por ejemplo, la solubilidad del KOH (20 °C) es de 110 g/100 cc, mientras que la solubilidad del KCl es de 34 g/100 cc.

En el procedimiento de producción de la presente invención, el precipitado de un haluro de metal, tal como el KCl producido, o similar, se separa mediante filtración de la disolución de reacción. Después de eso, se añaden un alcano que contiene flúor y un hidróxido de metal, que se usan como materiales de partida, a esta disolución de reacción para reajustar las concentraciones de estos componentes. De ese modo, puede producirse HCFO-1233xf de manera continua. De este modo, puede usarse eficazmente el catalizador contenido en la disolución de reacción, y la cantidad de fluido de desecho puede reducirse enormemente. Además, también puede utilizarse mejor el haluro de metal recogido mediante filtración.

Efectos ventajosos de la invención

El procedimiento de producción de la presente invención puede llevarse a cabo en fase líquida a una temperatura relativamente baja sin usar un catalizador que es difícil de manejar, y puede producir el HCFO-1233xf objetivo con un alto rendimiento.

Por este motivo, el método de la presente invención es ventajoso industrialmente como un procedimiento de producción de HCFO-1233xf.

5 Descripción de realizaciones

A continuación en el presente documento, se describe en más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos.

10 Ejemplo 1

Se añadió una disolución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso (1.000 g) y Aliquat 336 (nombre comercial, producido por Aldrich) (cloruro de trioctilmetilamonio (TOMAC)) (3,0 g), que es un catalizador de transferencia de fase, a un matraz de tres bocas de 1 litro equipado con un termómetro para medir la temperatura del reactor, un
15 termómetro para medir la temperatura en la parte superior de la columna de rectificación, un embudo de goteo, una columna de rectificación del tipo Oldershaw (cinco placas), un cabezal de rectificación, un condensador de dedo frío que usa hielo seco/acetona y un receptor. Se enfrió la mezcla resultante en un baño agua hasta 10 °C. Mientras se agitaba la mezcla enfriada con un agitador magnético, se añadió 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-243db) (700 g, 4,2 mol) gota a gota desde un embudo de goteo de manera que la temperatura dentro del reactor se
20 mantuvo a 20 °C o menos. Cuando la temperatura dentro del reactor alcanzó 14 °C o más, se generó gas. Cuando la temperatura en la parte superior de la columna de rectificación alcanzó 13 °C, la razón de reflujo (retorno:destilado) se cambió a 2:1 desde el reflujo total. Se recogió el destilado hasta que la temperatura en la parte superior de la columna de rectificación alcanzó 15 °C. De ese modo, se obtuvieron 530 g de la fracción que contenía el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) objetivo. La pureza tal como se midió mediante un análisis cromatográfico de
25 gases era del 99,2 %; por tanto, el rendimiento en ese momento era del 97 %.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo la misma reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 220 g
30 (1,32 mol) de HCFC-243db, 95 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 60 % en peso y 1,0 g de Aliquat 336 (producido por Aldrich). De ese modo, se obtuvieron 174 g de una fracción que contenía el HCFO-1233xf objetivo. La pureza tal como se midió mediante un análisis cromatográfico de gases era del 99,1 %; por tanto, el rendimiento en ese momento era del 96 %.

35 Ejemplo 3

Se llevó a cabo la misma reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 180 g
(1,08 mol) de HCFC-243db, 280 g de disolución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso y, en lugar del catalizador de transferencia de fase, se usaron 30,0 g de dimetilacetamida, que es un disolvente polar aprótico. De
40 ese modo, se obtuvieron 108 g de una fracción que contenía HCFO-1233xf. La pureza tal como se midió mediante un análisis cromatográfico de gases era del 99,0 %; por tanto, el rendimiento en ese momento era del 89 %.

Ejemplo 4

Se concentró el residuo en el matraz de tres bocas, obtenido tras la reacción del ejemplo 1, y se separó el KCl precipitado mediante filtración a presión reducida. La cantidad del filtrado en ese momento era de 250 g, y Aliquat 336, que es un catalizador de transferencia de fase, permaneció en el filtrado. Se añadió una disolución acuosa de
45 KOH al 60 % en peso (750 g) al filtrado resultante, y se enfrió la mezcla resultante en un baño de agua hasta 10 °C, seguido por una reacción como en el ejemplo 1 usando HCFC-243db (700 g, 4,2 mol). De ese modo, se obtuvieron 525 g de una fracción que contenía el HCFO-1233xf objetivo. La pureza tal como se midió mediante un análisis cromatográfico de gases era del 99,4 %; por tanto, el rendimiento en ese momento era del 95,2 %.
50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ($\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$) que comprende mezclar en estado líquido un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{X}$, en la que X es halógeno, con una disolución acuosa que contiene al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos en presencia de al menos un catalizador seleccionado de sales de amonio cuaternario y disolventes apróticos para deshidrohalogenar el $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{X}$, en el que la deshidrohalogenación se lleva a cabo de manera continua mientras que el $\text{CF}_3\text{-CCl=CH}_2$ producido se recoge mediante destilación.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0-30 °C.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende además
 - (i) eliminar precipitados en una disolución de reacción obtenida en el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-2,
 - (ii) añadir un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{X}$, en la que X es halógeno, y al menos un hidróxido de metal seleccionado de hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos a la disolución de reacción, y
 - (iii) deshidrohalogenar el $\text{CF}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{X}$ mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2.