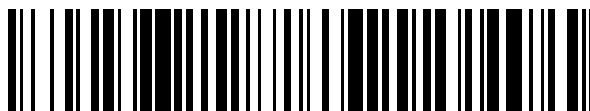


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 336**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/386** (2006.01)

**C07C 17/42** (2006.01)

**C07C 21/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2014 PCT/US2014/021023**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14149816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2014 E 14768957 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2970736**

54 Título: **Método para mitigar la generación de HCl durante la purificación del 1,1,2,3-tetracloropropeno**

30 Prioridad:

**14.03.2013 US 201313804738**

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

**22.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU;  
TUNG, HSUEH SUNG y  
BEKTESEVIC, SELMA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 705 336 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

Método para mitigar la generación de HCl durante la purificación del 1,1,2,3-tetracloropropeno.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para prevenir la degradación de un cloroalqueno, más en particular de un cloropropeno y, todavía más en particular, de un tetracloropropeno, en especial, del 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) durante un paso de purificación.

Antecedentes de la invención

10 Los hidrocarburos clorados, tales como el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), son materias primas útiles para la fabricación de refrigerantes, agentes sopladores, biocidas y polímeros. Por ejemplo, el 1,1,2,3-tetracloropropeno es útil en la fabricación del herbicida diisopropil-tiocarbamato de tricloroalilo, comúnmente denominado "trialato".

15 Más recientemente, como se describe en la patente de los Estados Unidos n.º 8.058.486, el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) es útil como materia prima de partida para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). El HFO-1234yf es una molécula de bajo índice GWP [potencial de calentamiento atmosférico, por sus siglas en inglés], que se puede usar como: un refrigerante eficaz, un agente extintor de incendios, un medio de transferencia de calor, un propelente, un agente espumante, un agente soplador, un agente dieléctrico gaseoso, un vehículo esterilizante, un medio de polimerización, un líquido para la eliminación de partículas, un líquido de transporte, un agente abrasivo de pulido, un agente de secado por desplazamiento y un fluido de trabajo del ciclo de potencia, por nombrar algunos.

20 Convencionalmente, el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) se produce por la deshidrocloración de 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db), ya sea en presencia de una solución cáustica o en presencia de catalizadores ácidos de Lewis, tales como  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .

25 Como se describe en la patente de los EE.UU. n.º 4.650.914, usando una solución cáustica, el HCC-240db puede convertirse en una mezcla isomérica de 2,3,3,3-tetracloropropeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno. Como paso final, el 2,3,3,3-tetracloropropeno puede isomerizarse en 1,1,2,3-tetracloropropeno, en presencia de un catalizador de isomerización ácido de Lewis, tal como  $\text{FeCl}_3$ , en un reactor separado.

30 Como también se describe en la patente de los EE.UU. n.º 4.650.914, el HCC-240db puede convertirse directamente en 1,1,2,3-tetracloropropeno, a través de una reacción de deshidrocloración catalítica, en presencia de un catalizador de deshidrocloración, como el  $\text{FeCl}_3$ . Durante este proceso, no hay formación del compuesto 2,3,3,3-tetracloropropeno o bien, se convierte de inmediato en el 1,1,2,3-tetracloropropeno a través de una reacción de isomerización, catalizada por el mismo catalizador de  $\text{FeCl}_3$ .

35 Los solicitantes han reconocido que, si bien los catalizadores ácidos de Lewis —como el  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{AlCl}_3$ — ofrecen ventajas en comparación con las soluciones cáusticas en la conversión de HCC-240db en HCO-1230xa, los iones metálicos transportados —como el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Al}^{3+}$ — pueden hacer que el HCO-1230xa se descomponga y forme HCl durante el paso de purificación, tal como la destilación. El HCl formado en este proceso puede disolverse parcialmente en el HCO-1230xa deseado y, como resultado, el producto final de HCO-1230xa será algo ácido, lo que puede complicar su almacenamiento y transporte. Por lo tanto, existe la necesidad de hallar medios por los cuales se pueda mitigar la formación de HCl durante el paso de purificación de HCO-1230xa. Esta invención brinda una solución a este problema.

40 La solicitud de patente de los EE. UU. n.º 2009/0216055 describe la preparación de 1230xa por deshidrocloración de 1,1,1,2,3-pentacloropropano con cloruro férrico y la eliminación de 1230xa producido durante la reacción por destilación, sin el uso de aditivos.

La patente de los EE. UU. 2.803.663 describe el uso de trialquil-fosfatos para la estabilización de compuestos orgánicos de cloro.

Sumario de la invención

45 La presente descripción se refiere a un método para prevenir la degradación de los compuestos de cloropropeno durante la purificación. En una realización, el método comprende los siguientes pasos: (a) proporcionar una composición de cloropropeno en bruto, que contiene al menos un ion metálico, (b) agregar a dicha composición de cloropropeno una cantidad efectiva de al menos un agente quelante y (c) purificar la composición de cloropropeno mediante una técnica de purificación, tal como la destilación, en presencia de dicho agente quelante, para retardar o  
50 prevenir la descomposición de los compuestos de cloropropeno.

Una realización de esta invención está dirigida a un método para prevenir la degradación de HCO-1230xa durante su purificación, que comprende los siguientes pasos:

(a) agregar un agente quelante a una composición en bruto, que comprende HCO-1230xa y

(b) realizar la purificación de HCO-1230xa en presencia de dicho agente quelante, en una cantidad suficiente para reducir o eliminar la descomposición de HCO-1230xa.

En una realización preferida, esta invención se puede describir como un nuevo método para prevenir la degradación de HCO-1230xa durante su purificación, el cual comprende los siguientes pasos:

- 5 (1) proporcionar una composición en bruto, que comprende HCO-1230xa, en donde la composición en bruto incluye al menos HCO-1230xa y uno o más iones metálicos, tales como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ,
- (2) agregar una cantidad efectiva de al menos un agente quelante a la composición de HCO-1230xa en bruto,
- (3) purificar la composición de HCO-1230xa en bruto, empleando una o más técnicas de purificación, como la destilación, en presencia de dicho agente quelante, para evitar la descomposición de HCO-1230xa en la composición.

El agente quelante comprende, preferiblemente, un compuesto de fosfato de trialquilo, con una fórmula genérica de  $\text{R}_3\text{PO}_4$ , en donde R es un alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  (por ejemplo, alquilo  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  y combinaciones y permutaciones de cualquiera de ellos). En una realización, R es un alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ . En otra realización, R es un alquilo  $\text{C}_4$  (butilo).

15 El término "alquilo", según se usa en este documento, incluye grupos alquilo cíclicos o acíclicos y de cadena recta o ramificada, tales como, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o los diferentes isómeros de los mismos. En ciertas realizaciones, R es un alquilo de cadena recta o ramificada.

Con preferencia, el agente quelante comprende uno o más compuestos de fosfato de trialquilo. En ciertas realizaciones, los fosfatos de trialquilo preferidos incluyen fosfato de tributilo (TBP), fosfato de tripropilo (TPP) y fosfato de trietilo (TEP) [todos ellos por sus siglas en inglés]. La concentración de agente quelante en el 1230xa en bruto puede variar de 0,001 a 20 % en peso, con preferencia, de 0,01 a 10 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,1 a 5 % en peso.

Las personas con los conocimientos comunes en la técnica apreciarán que la presente invención se refiere a que cualquiera de las características descritas en este documento con respecto a cualquier aspecto y/o realización en particular de la presente invención puede combinarse con una o más de cualquiera de las demás características de cualquier otro aspecto y/o realización de la presente invención descritos en el presente documento, con las modificaciones que resulten apropiadas, para garantizar la compatibilidad de las combinaciones. Dichas combinaciones se consideran parte de la presente invención contemplada por esta descripción.

25 Debe entenderse que tanto la descripción general que antecede como la descripción detallada a continuación cumplen meros fines ejemplares y explicativos y que no son restrictivas de la invención tal como se la reivindica. Otras realizaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de la invención descrita en este documento.

#### Descripción detallada de la invención

Según se ha descrito con anterioridad, el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) es una materia prima útil para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), una molécula de bajo índice GWP. Dependiendo de los diferentes procesos de fabricación, el material en bruto de HCO-1230xa puede contener diferentes niveles de iones metálicos, como los iones de hierro. Durante el paso de purificación, estos iones metálicos pueden servir como un catalizador de deshidrocloración y hacer que el HCO-1230xa se descomponga, formando HCl. El HCl formado también se puede disolver parcialmente en HCO-1230xa, causando la corrosión de los tanques de almacenamiento y de las líneas y los equipos de procesamiento. Por lo tanto, existe la necesidad de hallar medios por los cuales se pueda mitigar la formación de HCl durante la purificación de HCO-1230xa.

En una realización, la presente descripción se refiere a un método para prevenir la degradación de un cloropropeno, método que comprende: (a) proporcionar una composición de cloropropeno en bruto, que contiene al menos un ion metálico, (b) agregar a dicha composición de cloropropeno en bruto una cantidad efectiva de al menos un agente quelante y (c) realizar una técnica de purificación, tal como destilación, en presencia de dicho agente quelante para retardar o prevenir la descomposición del cloropropeno.

Sin limitación en el presente documento, los compuestos de cloropropeno incluyen especialmente cloropropenos tales como, por ejemplo, tetracloropropenos, tales como 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno, 1,1,3,3-tetracloro-propeno, 1,3,3,3-tetracloro-propeno, 1,2,3,3-tetracloropropeno; tricloropropenos, como el 1,1,3-tricloropropeno. Las combinaciones de diversos cloropropenos, incluidos los anteriores, quedan incluidas en el término, al igual que todos los isómeros cis y trans de los mismos.

En una realización, el cloropropeno es un tetracloropropeno. En otra realización, el cloropropeno es 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa). En otra realización, el cloropropeno de esta invención incluye uno o más compuestos clorados, seleccionados de la fórmula I o II o sus combinaciones:



en donde X se selecciona independientemente entre flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I), siempre que al menos uno de X no sea F.

5 Sin limitación en este documento, los iones metálicos contenidos en los cloropropenos se seleccionan del grupo que consiste en  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y sus combinaciones. Los iones metálicos pueden provenir de catalizadores ácidos de Lewis o bien, de la disolución de la capa superficial de un contenedor de almacenamiento o un recipiente de reacción, o de cualquier otra fuente (por ejemplo, contaminación).

10 Sin limitación en este documento, el agente quelante es un fosfato de trialquilo con una fórmula genérica de  $R_3PO_4$ , en donde R es un alquilo  $C_1-C_6$  (por ejemplo, alquilo  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  y combinaciones y permutaciones de cualquiera de ellos). En una realización, R es un alquilo  $C_2-C_4$ . En otra realización, R es un alquilo  $C_4$  (butilo). El término "alquilo", según se usa en este documento incluye grupos alquilo cíclicos o acíclicos y de cadena recta o ramificada, tales como, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o los diferentes isómeros de los mismos. En ciertas realizaciones, R es un alquilo de cadena recta o ramificada. En ciertas realizaciones preferidas, los fosfatos de trialquilo preferidos incluyen fosfato de tributilo (TBP), fosfato de tripropilo (TPP) y fosfato de trietilo (TEP). El compuesto de fosfato de trialquilo se puede agregar al cloropropeno en bruto, mediante los métodos conocidos en la técnica.

20 La frase "cantidad efectiva" es la cantidad de agente quelante que ya sea, previene la descomposición y/u otras formas de degradación en el cloropropeno, incluida la formación de componentes no deseados, como los ácidos, por ejemplo, el HCl, los subproductos de la oxidación, los oligómeros y similares, o bien, inhibe dicha descomposición hasta un punto en el que dichos componentes no deseados están presentes en cantidades irrelevantes para el procesamiento posterior, por ejemplo, no es necesario eliminarlos o no tienen ningún efecto significativo en las operaciones o el procesamiento, por ejemplo, en los procesos para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y/o 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (1234yf). La concentración de agente quelante en una composición en bruto de cloropropeno, tal como 1230xa en bruto, puede variar de 0,001 a 20 % en peso, con preferencia, de 0,01 a 10 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,1 a 5% en peso.

30 En una etapa posterior del proceso, la presente invención provee la purificación del producto en bruto por destilación. La destilación fraccionada al vacío se realiza a 6,7 mbar-270 mbar, ambos valores aproximadamente (5 mm Hg a 200 mm Hg, ambos valores aproximadamente) y una temperatura variable entre alrededor de 50 °C y aproximadamente 150 °C, para recuperar el producto. Se ha descubierto que cuando este paso de purificación se lleva a cabo en presencia de un fosfato de trialquilo, tal como el fosfato de tributilo u otro compuesto quelante metálico, el rendimiento de la destilación del producto purificado se mejora de un modo significativo. Lejos de aceptar las limitaciones de ninguna teoría en particular, se cree que el fosfato de trialquilo forma complejos con iones metálicos presentes en 1230xa en bruto y, en consecuencia, desactiva los iones metálicos como catalizadores para las reacciones de descomposición de 1230xa, como la reacción de deshidrocloración.

#### Ejemplo 1

40 En un matraz de fondo redondo, de 1000 ml, se cargan 700,0 g de 1230xa en bruto, que contiene 100 ppm de  $Fe^{3+}$  y se lo coloca en un aparato de destilación al vacío. Se añaden 10,0 g de fosfato de tributilo (TBP). El material cargado se destila a 34 mbar (0,5 psia), a 69-70 °C. La destilación se detiene cuando el matraz del intercambiador de calor está casi vacío y ya no se observan más gotas del destilado. El material residual es de color marrón, sin presencia de alquitranes. El destilado pesa 684,2 g, el 97,74 % del peso inicial. La titulación ácido-base muestra que el destilado contiene menos de 10 ppm de HCl.

#### Ejemplo comparativo 1

45 En un matraz de fondo redondo, de 1000 ml, se cargan 700,0 g de 1230xa en bruto, que contiene 100 ppm de  $Fe^{3+}$  y se lo coloca en un aparato de destilación al vacío. No se agrega fosfato de tributilo (TBP). El material se destila a 34 mbar (0,5 psia), a 69-70 °C. La destilación se detiene cuando se observa el comienzo de la descomposición del material del intercambiador de calor. El material residual en el matraz del intercambiador de calor se torna alquitranado, y el material destilado que cae del condensador adquiere un color marrón. El destilado pesa 623,2 g, el 89,03 % del peso inicial. La expresión del peso de la destilación fue del 96,74 %. La titulación ácido-base muestra que el destilado contiene aproximadamente 200 ppm de HCl.

El ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 ilustran que el uso de un compuesto quelante de metales proporciona mejores rendimientos de destilación y evita la descomposición del producto y la formación de alquitrán.

55 Según se utiliza en el presente documento, las formas singulares "un", "una" y "el/la" incluyen el plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, cuando se proporciona una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro como un intervalo, como un intervalo preferido o como una lista de valores superiores preferidos y valores inferiores preferidos, debe entenderse que se describen específicamente todos los intervalos formados a

5 partir de cualquier par de cualquier límite superior o valor preferido del intervalo y cualquier límite inferior o valor preferido del intervalo, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando en el presente documento se cita un intervalo de valores numéricos, salvo que se indique lo contrario, el intervalo incluye sus puntos finales y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende limitar el alcance de la invención a los valores específicos enumerados al definir un intervalo.

Debe entenderse que la descripción anterior es solo ilustrativa de la presente invención. Los expertos en la materia pueden idear diversas alternativas y modificaciones sin apartarse de la invención. Por consiguiente, la presente invención abarca todas las alternativas, modificaciones y variaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para prevenir la degradación de 1230xa durante su purificación, que comprende los siguientes pasos:
  - (a) proporcionar una composición en bruto, que comprende 1230xa y uno o más iones metálicos;
  - (b) añadir una cantidad eficaz de al menos un agente quelante a la composición en bruto y
  - (c) purificar la composición en bruto en presencia del agente quelante, para reducir o prevenir la descomposición de 1230xa.
2. El método según la reivindicación 1, en el que el ion metálico es una especie metálica de ácido de Lewis.
3. El método según la reivindicación 2, en el que la especie de metal de ácido de Lewis comprende uno o más de los siguientes  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .
- 5 4. El método según la reivindicación 1, en el que la purificación de la composición en bruto que comprende 1230xa comprende destilación.
5. El método según la reivindicación 1, en el que el agente quelante comprende un fosfato de trialquilo con una fórmula genérica de  $R_3PO_4$ , en la que R se selecciona del grupo que consiste en alquilo  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$  y sus combinaciones.
- 15 6. El método según la reivindicación 5, en el que el grupo alquilo se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo cíclicos o acíclicos, de cadena recta y ramificada.
7. El método según la reivindicación 1, en el que el agente quelante comprende uno o más compuestos de fosfato de trialquilo.
- 20 8. El método según la reivindicación 7, en el que los compuestos de fosfato de trialquilo se seleccionan del grupo que consiste en fosfato de tributilo (TBP), fosfato de tripropilo (TPP), fosfato de trietilo (TEP) y sus mezclas.
9. El método según la reivindicación 1, en el que la concentración del agente quelante en la composición en bruto varía de aproximadamente 0,001 a 20 % en peso.
10. El método según la reivindicación 1, en el que la concentración del agente quelante en la composición en bruto varía de aproximadamente 0,1 a 5 % en peso.