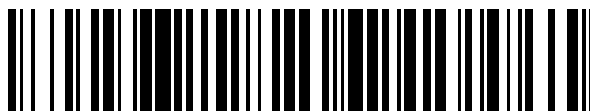


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 593**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

**C07C 21/04** (2006.01)

**C07C 17/087** (2006.01)

**C07C 19/01** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2015 PCT/US2015/021401**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15153132**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2015 E 15772222 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3129339**

54 Título: **Un método para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno con alto rendimiento**

30 Prioridad:

**31.03.2014 US 201461972673 P**

**16.03.2015 US 201514658460**

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

**25.02.2020**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**

**115 Tabor Road**

**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**YANG, TERRIS y**

**TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 744 593 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).

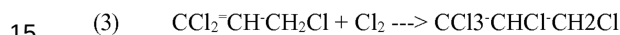
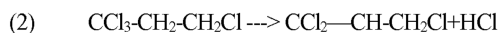
## DESCRIPCIÓN

Un método para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno con alto rendimiento

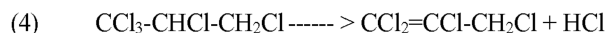
## Antecedentes de la invención

5 Como se describe en la Patente Estadounidense número 8,058,486, el compuesto 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) es un precursor importante que puede usarse para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que es una molécula de PCG (potencial de calentamiento global) bajo que puede usarse como refrigerante, agente de extinción de incendios, medio de transferencia de calor, propelente, agente antiespumante, agente soplador, agente dieléctrico gaseoso, portador esterilizante, medio de polimerización, fluido para retirar material en forma de partículas, fluido portador, agente abrasivo para pulido, agente de secado por desplazamiento y  
10 fluido de trabajo en ciclo eléctrico, por mencionar solo algunos. En la Patente Estadounidense número 8,115,038 y la Publicación de Patente Internacional número WO 2014/121173 se describen otros métodos para fabricar HCC-1230xa.

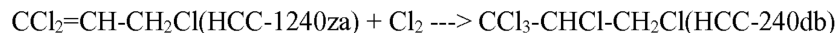
El HCC-1230xa puede prepararse en un procedimiento de cuatro etapas conocido, como sigue:



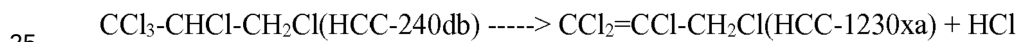
y



Como se mostró anteriormente, en la etapa 3 de este procedimiento de cuatro etapas, se usa el 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za) de la etapa 2 como material de partida, donde se clora el HCC-1240za mediante  $\text{Cl}_2$  para formar el producto intermedio 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) en las condiciones de reacción específicas:  
20



Después, se deshidroclora el HCC-240db mediante un catalizador (tal como  $\text{FeCl}_3$  o equivalentes) para formar HCC-1230xa y HCl en la etapa 4:



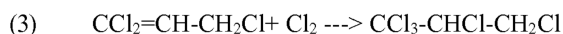
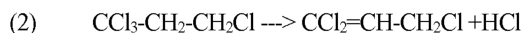
En la práctica normal, el producto bruto de la tercera etapa se usa directamente como material de partida para la reacción de la cuarta etapa sin más purificación.

En esta invención, se ha encontrado que el HCC-240db bruto que contiene HCC-1240za de la reacción de la etapa 3 o el HCC-250fb (1,1,1,3-tetracloropropano) transferido de la destilación de la etapa 2, inhibió la conversión de HCC-240db en HCC-1230xa en la reacción de la etapa 4.  
30

## Sumario de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento de que, cuando se usa HCC-240db conteniendo diferentes concentraciones de HCC-1240za y HCC-250fb como material de partida para fabricar HCC-1230xa, las cantidades de HCC-1240za y HCC-250fb en el material de partida tienen un impacto significativo sobre la conversión de HCC-240db en la reacción de la etapa 4 de HCC-240db en HCC-1230xa.  
35

Así, una realización de la presente invención es un procedimiento para la deshidrocloración de HCC-240db para producir HCC-1230xa con alto rendimiento que comprende las etapas de:



y



en donde el HCC-240db bruto en la reacción de la etapa (4) contiene menos de un 0,5 % en peso de HCC-250fb. En otra realización, el HCC-240db bruto contiene menos de un 0,5 % en peso de mezclas de HCC-250fb y HCC-1240za. Los términos alto rendimiento, como se usan en la presente memoria, significan un rendimiento de al menos un 85 %, preferiblemente un rendimiento de un porcentaje de al menos un 90 %, más preferiblemente un rendimiento de al menos un 95 % y lo más preferiblemente un rendimiento de al menos un 98 %.

En algunas realizaciones, la reacción tiene lugar en un reactor en fase líquida en presencia de disolución cáustica o un catalizador de deshidrocloración.

En algunas realizaciones, el catalizador de deshidrocloración comprende uno o más haluros de metal tales como  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  y similares.

En algunas realizaciones, el HCC-240db bruto de la reacción de la etapa 3 se usa directamente como material de partida.

En algunas realizaciones, la concentración de HCC-1240za y HCC-250fb combinados en el material de partida de HCC-240db bruto es menor que un 0,5 % en peso para lograr un alto rendimiento en HCC-1230xa.

En algunas realizaciones, el HCC-240db bruto que contiene más de un 0,5 % en peso de HCC-1240za/HCC-250fb debe purificarse primero para retirar las impurezas seleccionadas del grupo que consiste en HCC-250fb, HCC-1240za y sus mezclas.

En algunas realizaciones, se usa destilación a vacío u otro método de purificación para retirar las impurezas HCC-1240za o HCC-250fb del HCC-240db bruto. Ejemplos de otros métodos de purificación incluyen destilaciones a presión elevada o atmosférica, adsorción con carbón activado/tamices moleculares/resinas y similares.

Se tiene que entender que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada siguiente sirven como ejemplo y explicación solamente y no son restrictivas de la invención como se reivindica. Otras realizaciones serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de la invención descrita en la presente memoria.

#### Descripción detallada de la invención

Como se describió anteriormente, para obtener un alto rendimiento de HCC-1230xa a partir de las reacciones de cuatro etapas conocidas, el producto bruto de la etapa 3 (HCC-240db bruto) se usa directamente como material de partida en la reacción de la etapa 4 si el HCC-240db bruto contiene menos de un 0,5 % en peso de HCC-250fb. Sin embargo, se implanta un procedimiento de purificación (tal como destilación a vacío) para retirar impurezas de HCC-1240za o HCC-250fb a partir del HCC-240db bruto, si contiene más de un 0,5 % en peso de HCC-1240za o HCC-250fb previamente a la reacción de la etapa (4), si se tienen que conseguir altos rendimientos de HCC-1230xa.

En un ejemplo, a 120 °C, con un 1,0 % en peso de  $\text{FeCl}_3$  y tiempo de permanencia de 2 horas, solo se observó conversión de un 14,7 % en moles de HCC-240db. Con el tiempo de permanencia extendido a 6 horas, se mejoró la conversión de HCC-240db de manera marginal a 16,6 % en moles. En los dos ejemplos se usó un HCC-240db bruto que contenía un 2,0 % en peso de 1240za, 2,3 % en peso de 250fb y 92,5 % en peso de 240db. Aumentando la temperatura de la reacción a 140 °C y la concentración de  $\text{FeCl}_3$  a un 2,0 % en peso mejoró la conversión de HCC-240db (54,9 % en moles), pero aún a un nivel muy bajo.

Habiéndose retirado HCC-1240za y HCC-250fb del material de partida anterior por destilación a vacío, a 120 °C, con un 1,0 % en peso de  $\text{FeCl}_3$  y tiempo de permanencia de 2 horas, la conversión de HCC-240db aumentó significativamente a un 99,3 % en moles.

Así, se concluyó que la existencia de impurezas seleccionadas del grupo que consistía en HCC-250fb, HCC-1240za y sus mezclas en el producto bruto de la etapa 3 inhibía la deshidrocloración de HCC-240db, dando lugar a un bajo rendimiento en HCC-1230xa.

Debido al hecho de que el HCC-250fb se deshidroclora mediante  $\text{FeCl}_3$  para formar HCC-1240za durante la reacción de la etapa 4 y se dimeriza además HCC-1240za en el procedimiento, también es posible que los productos de dimerización de HCC-1240za (isómeros de pentaclorociclohexeno o hexaclorociclohexano) tengan un impacto similar sobre la conversión de HCC-240db.

Para lograr un alto rendimiento de HCC-1230xa (o alta conversión de HCC-240db) en la deshidrocloración de HCC-240db para producir HCC-1230xa, el material de partida de la reacción de la etapa 3 está exento de HCC-250fb (<0,5 % en peso). Por otra parte, se controla la reacción de la etapa 3 para que tenga HCC-1240za completamente convertido con una concentración de HCC-1240za en el producto bruto menor que un 0,5 % en peso para usar el producto bruto de la etapa 3 directamente en la etapa 4 sin purificación.

Si la concentración total de las impurezas seleccionadas del grupo que consiste en HCC-250fb, HCC-1240za y sus mezclas en el producto bruto de la etapa 3 es mayor que un 0,5 % en peso, se purifica el producto bruto para retirar las impurezas de HCC-1240za y HCC-250fb usando métodos de separación conocidos tales como destilación a vacío y similares.

## 5 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar además la invención.

### Ejemplo 1

Se cargó un matraz de vidrio de 500 ml (reactor) provisto de barra de agitación magnética y un condensador total con 298,5 g de HCC-240db (conteniendo un 99,3 % en peso de HCC-240db, equilibrado con HCC-1230xa) y 1,49 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro. Se agitó el reactor y se calentó a  $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  mediante un baño de aceite. Después de dos horas, se retiró el reactor del baño de aceite y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después, se filtró la mezcla en el reactor, se lavó con agua desionizada (D. I.) y se secó con  $\text{MgSO}_4$ . Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 99,6 % en peso de HCC-1230xa y 0,15 % en peso de HCC-240db, representando una conversión de HCC-240db de un 99,9 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de un 99,7 % en moles.

### 15 Ejemplo de referencia 2

Se cargaron 300,0 g HCC-240db (conteniendo 92,1 % en peso de HCC-240db, 0,1 % en peso de HCC-1230xa, 3,0 % en peso de HCC-250fb, equilibrado con otros) y 3,0 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 1. Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 0,3 % en peso de HCC-1240za, 0 % en peso de HCC-250fb, 45,4 % en peso de HCC-1230xa y 48,6 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de un 51,5 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de un 100 % en moles.

### Ejemplo 3

Se cargaron 296,7 g de HCC-240db (conteniendo un 88,1 % en peso de HCC-240db, 0,1 % en peso de HCC-1230xa, 7,2 % en peso de HCC-1240za, 0,1 % en peso de HCC-250fb, equilibrado con otros) y 2,97 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 1. Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 1,6 % en peso de HCC-1240za, 0 % en peso de HCC-250fb, 22,2 % en peso de HCC-1230xa y 69,5 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de un 22,1 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de un 100 % en moles.

### Ejemplo de referencia 4

Se cargaron 298,7 g de HCC-240db (conteniendo un 87,0 % en peso de HCC-240db, 0,6 % en peso de HCC-1230xa, 1,9 % en peso de HCC-1240za, 8,0 % en peso de HCC-250fb, equilibrado con otros) y 2,99 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 1. Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 2,5 % en peso de HCC-1240za, 0 % en peso de HCC-250fb, 12,3 % en peso de HCC-1230xa y 79,0 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de un 9,3 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de un 100 % en moles.

### Ejemplo de referencia 5

Se cargaron 300,2 g de HCC-240db (conteniendo un 92,5 % en peso de HCC-240db, 2,0 % en peso de HCC-1240za, 2,3 % en peso de HCC-250fb, 0,6 % en peso de HCC-1230xa, equilibrado con otros) y 6,0 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 1, excepto que la temperatura de la reacción se aumentó a  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 0,5 % en peso de HCC-1240za, 0 % en peso de HCC-250fb, 49,5 % en peso de HCC-1230xa y 44,9 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de 54,9 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de un 100 % en moles.

### Ejemplo 6

Se cargó un matraz de vidrio de 250 ml (reactor) provisto de barra de agitación magnética y un condensador total con 100 g de HCC-240db (conteniendo un 98,8 % en peso de HCC-240db, 1,0 % en peso de HCC-1240za, equilibrado con HCC-1230xa) y 1,0 g de  $\text{FeCl}_3$  anhidro. Se agitó el reactor y se calentó a  $120\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  mediante un baño de aceite. Después de 2 horas, se retiró el reactor del baño de aceite y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Después, se filtró la mezcla en el reactor, se lavó con agua desionizada (D. I.) y se secó con  $\text{MgSO}_4$ . Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 81,7 % en peso de HCC-1230xa, 0,03 % en peso de HCC-1240za y 18,2 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de 84,2 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de un 100 % en moles.

## Ejemplo 7

Se cargaron 100 g de HCC-240db (conteniendo un 99,3 % en peso de HCC-240db, 0,6 % en peso de HCC-1240za, equilibrado con HCC-1230xa) y 1,0 g de FeCl<sub>3</sub> anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 6. Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 0 % en peso de HCC-1240za, 99,4 % en peso de HCC-1230xa y 0,2 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de 99,8 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de 100 % en moles.

## Ejemplo 8

Se cargaron 100 g de HCC-240db (conteniendo un 99,6 % en peso de HCC-240db, 0,25 % en peso de HCC-1240za, equilibrado con HCC-1230xa) y 1,0 g de FeCl<sub>3</sub> anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 6. Por análisis GC, la mezcla de reacción contenía un 0 % en peso de HCC-1240za, 99,6 % en peso de HCC-1230xa y 0,1 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de un 99,9 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de 100 % en moles.

## Ejemplo de referencia 9

Se cargó un reactor de revestido de vidrio de 19 litros (5 galones) con agitador y un condensador total con 20 kg (45 lb) de HCC-240db (conteniendo un 92,5 % en peso de HCC-240db, 2,0 % en peso de HCC-1240za, 2,3 % en peso de HCC-250fb, 0,6 % en peso de HCC-1230xa, equilibrado con otros) y 204,5 g de FeCl<sub>3</sub> anhidro. Se agitó el reactor y se calentó a 120 °C ± 2 °C mediante vapor 30#. Después de dos horas, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente. Después, se filtró un producto bruto y se lavó una muestra del producto bruto con agua desionizada (D. I.) y se secó con MgSO<sub>4</sub>. Por análisis GC, el producto bruto filtrado contenía un 0,97 % en peso de HCC-1240za, 0,1 % en peso de HCC-250fb, 13,9 % en peso de HCC-1230xa y 79,6 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de 14,7 % en moles y selectividad de HCC-1230xa de 100 % en moles.

## Ejemplo de referencia 10

Se cargaron 20 kg (45 lb) de HCC-240db (conteniendo un 92,5 % en peso de HCC-240db, 2,0 % en peso de HCC-1240za, 2,3 % en peso de HCC-250fb, 0,6 % en peso de HCC-1230xa, equilibrado con otros) y 204,5 g de FeCl<sub>3</sub> anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 6, excepto que el tiempo de reacción aumentó de 2 horas a 6 horas. Por análisis GC, el producto bruto filtrado contenía un 0,95 % en peso de HCC-1240za, 0,1 % en peso de HCC-250fb, 15,7 % en peso de HCC-1230xa y 78,3 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de 16,6 % en moles y una selectividad de HCC-1230xa de un 100 % en moles.

## Ejemplo 11

Se cargaron 27 kg (60 lb) de HCC-240db (conteniendo un 95,6 % en peso de HCC-240db, 0 % en peso de HCC-1240za, 0 % en peso de HCC-250fb, 0,3 % en peso de HCC-1230xa, equilibrado con otros) y 272 g de FeCl<sub>3</sub> anhidro en el reactor con las mismas condiciones de reacción y el procedimiento seguido como se describe en el ejemplo 6. Por análisis GC, el producto bruto filtrado contenía un 94,1 % en peso de HCC-1230xa y 0,8 % en peso de HCC-240db, que representa una conversión de HCC-240db de 99,3 % en moles y una selectividad de HCC-1230xa de un 99,7 % en moles.

Como se usa en la presente memoria, las formas singulares «un», «una» y «el», «la» incluyen el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, cuando una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro se proporciona como un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto se tiene que entender que describe específicamente todos los intervalos formados desde cualquier par de cualquier límite del intervalo o valor preferido superior y cualquier límite del intervalo o valor preferido inferior, sin tener en cuenta si los intervalos se describen por separado. En el caso de que se cite en la presente memoria un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique de otro modo, se entiende que el intervalo incluye los extremos del mismo y todos los números enteros y las fracciones dentro del intervalo. No se debe entender que el alcance de la invención está limitado a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la deshidrocloración de HCC-240db para producir HCC-1230xa que comprende las etapas de:

- (1)  $\text{CCl}_4 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-250fb)
- (2)  $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-250fb)  $\rightarrow \text{CCl}_2=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-1240za) + HCl
- (3)  $\text{CCl}_2=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-1240za) +  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-240db)

5 y

- (4)  $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-240db)  $\rightarrow \text{CCl}_2=\text{CCl-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-1230xa) + HCl

en donde el  $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-240db) bruto contiene menos de un 0,5 % en peso de HCC-250fb.

2. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 1, en donde el  $\text{CCl}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$  (HCC-240db) bruto contiene menos de un 0,5 % en peso de mezclas de HCC-250fb y HCC-1240za.

10 3. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 1, en donde la reacción tiene lugar en un reactor en fase líquida en presencia de un catalizador de deshidrocloración.

4. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 3, en donde el catalizador de deshidrocloración comprende uno o más haluros de metal.

15 5. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 4, en donde uno o más de los haluros de metal se seleccionan de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{AlCl}_3$ .

6. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 1, en donde el HCC-240db bruto de la reacción de la etapa 3 se usa directamente como material de partida.

20 7. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 6, en donde la concentración de HCC-250fb en el material de partida bruto de HCC-240db es menor que un 0,5 % en peso para lograr un rendimiento en el intervalo de un 85 % a 98 % de HCC-1230xa.

8. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 6, en donde la concentración de HCC-1240za en el material de partida bruto de HCC-240db es menor que un 0,5 % en peso para proporcionar un porcentaje de un 85 % a 98 % de HCC-1230xa.

25 9. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 6, en donde la concentración de HCC-1240za y HCC-250fb combinados en el material de partida bruto de HCC-240db es menor que un 0,5 % en peso para lograr un rendimiento en el intervalo de un 85 % a 98 % de HCC-1230xa.

30 10. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 1, en donde el HCC-240db bruto conteniendo más de un 0,5 % en peso de impurezas seleccionadas del grupo que consiste en HCC-250fb y mezclas de HCC-250fb y HCC-1240za, se purifica para retirar las impurezas seleccionadas del grupo que consiste en HCC-250fb y mezclas de HCC-250fb y HCC-1240za.

11. Un procedimiento como se explica en la reivindicación 10, en donde se usa destilación a vacío para retirar las impurezas del HCC-240db bruto.

35 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el HCC-240db bruto de la reacción de la etapa 3 se usa directamente como material de partida en la etapa (4) y la concentración de HCC-250fb en el material de partida bruto de HCC-240db es menor que un 0,5 % en peso.