

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 359 018**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2007 E 10184656 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2295393**

54 Título: **Proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

24.08.2006 US 839874 P

24.01.2007 US 657354

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

05.06.2017

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

115 Tabor Road

Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU;

TUNG, HSUEH, SUNG;

CHIU, YOUN;

CERRI, GUSTAVO y

COTTRELL, STEPHEN, A.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 359 018 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

Proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno

REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. número de serie 60/839.874 presentada el 24 de agosto de 2006.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La invención se refiere a un proceso integrado para la fabricación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO trans-1234ze). Más particularmente, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de HFO trans-1234ze deshidrofluorando primero catalíticamente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para así producir una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Luego, recuperando opcionalmente el fluoruro de hidrógeno, isomerizando catalíticamente cis-1234ze en trans-1234ze y recuperando trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La integración de un reactor de isomerización cargado con un catalizador de isomerización adecuado ayuda a convertir cis-1234ze en su isómero trans, que permite aumentar el rendimiento de un solo paso de trans-1234ze.

Se han usado clorofluorocarburos (CFC), como el triclorofluorometano y el diclorodifluorometano, como refrigerantes, agentes de expansión y diluyentes para la esterilización gaseosa. En los últimos años, ha habido un problema generalizado de que ciertos clorofluorocarburos podrían ser perjudiciales para la capa de ozono terrestre. Como resultado, hay un esfuerzo mundial por usar halocarburos que contienen menos sustituyentes de cloro o ninguno. Por consiguiente, la producción de hidrofluorocarburos, o compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor ha sido el objeto de un interés creciente en proporcionar productos medioambientalmente deseables para su uso como disolventes, agentes de expansión, refrigerantes, agentes de limpieza, propulsores de aerosol, medios de transferencia de calor, dieléctricos, composiciones extintoras del fuego y fluidos de trabajo en ciclos de potencia. A este respecto, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-1234ze) es un compuesto que tiene el potencial de ser usado como refrigerante de potencial de agotamiento del ozono (ODP) cero y de potencial de calentamiento global (GWP) bajo, agente de expansión, propulsor de aerosol, disolvente, etc., y también como monómero fluorado.

Se conoce en la técnica producir HFO-1234ze (es decir, HidroFluoroOlefina-1234ze). Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.710.352 enseña la fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) para formar HCFC-1233zd y una pequeña cantidad de HFO-1234ze. La patente de EE.UU. 5.895.825 enseña la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFC-1234ze. La patente de EE.UU. 6.472.573 también enseña la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFO-1234ze. La patente de EE.UU. 6.124.510 enseña la formación de isómeros cis y trans de HFO-1234ze por la deshidrofluoración de HFC-245fa en presencia de un gas que contiene oxígeno usando tanto una base fuerte como un catalizador basado en cromo. La patente europea EP 0939071 describe la formación de HFC-245fa mediante la fluoración de HCC-240fa mediante un producto de reacción intermedio que es una mezcla azeotrópica de HCFC-1233zd y HFO-1234ze. El documento JP 11-140002 describe un proceso de producción de 1234ze como una mezcla de los isómeros cis y trans a partir de 245fa.

Se ha determinado que estos procesos conocidos no son económicos con respecto a su rendimiento de producto. También se ha observado que se genera una cantidad significativa de cis-1234ze junto con su isómero trans en estos procesos conocidos. Por lo tanto, existe la necesidad de medios por los que trans-1234ze pueda aislarse de mezclas de producto y cis-1234ze pueda ser tanto reciclado mediante su fluoración a HFC-245fa como más preferentemente convertido en trans-1234ze. Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso integrado para producir trans-1234ze a partir del cual puede obtenerse trans-1234ze altamente puro con un rendimiento más alto que los procesos del estado de la técnica y cis-1234ze puede isomerizarse en trans-1234ze a diferencia de los procesos conocidos. En particular, ahora se ha encontrado que puede formarse trans-1234ze por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en ausencia de un gas que contiene oxígeno para producir una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Luego opcionalmente, pero preferentemente, recuperando fluoruro de hidrógeno isomerizando catalíticamente cis-1234ze en trans-1234ze, y luego recuperando trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Entonces pueden reciclarse directamente cis-1234ze y HFC-245fa sin convertir.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención proporciona un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

(a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de cromia fluorada en forma de a granel, a una temperatura de 100 °C a 600 °C, para así producir un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno;

(b) opcionalmente recuperar el fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a);

- (c) recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del resultado de la etapa (a) mediante destilación;
- (d) recuperar el fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (c);
- (e) secar el resultado de la etapa (d);
- 5 (f) alimentar los productos restantes del resultado de la etapa (a) después de haberse realizado la etapa (c) a la etapa (a) y la etapa (g);
- (g) isomerizar la mayoría del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido metálico fluorado, fluoruro metálico o un metal de transición soportado en carbono, a una temperatura de 25 °C a 450 °C; y
- (h) posteriormente recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno realizando las etapas (c) a (e).
- 10 La invención también proporciona un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende;
- (a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de cromia fluorada en forma de a granel, a una temperatura de 100 °C a 600 °C, para así producir un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno;
- 15 (b) opcionalmente recuperar el fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a);
- (c) recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del resultado de la etapa (a) y alimentar la mezcla restante a un reactor de isomerización;
- (d) posteriormente isomerizar la mayoría del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido metálico fluorado, fluoruro metálico o un metal de transición soportado en carbono, a una temperatura de 25 °C a 20 450 °C, en el reactor de isomerización;
- (e) recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del resultado de la etapa (d) mediante destilación; y
- (f) recircular el resultado restante de la destilación de nuevo a la etapa (a).

25 La primera etapa del proceso implica la conversión catalítica de HFC-245fa deshidrofluorando HFC-245fa para producir un resultado que comprende una combinación de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Las reacciones de deshidrofluoración son muy conocidas en la técnica. Preferentemente, la deshidrofluoración de HFC-245fa se hace en fase vapor, y más preferentemente en un reactor de lecho fijo en fase vapor. La reacción de deshidrofluoración puede realizarse en cualquier recipiente de reacción adecuado o reactor, pero preferentemente debe estar construido de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno tales como níquel y sus aleaciones, que incluyen Hastelloy, Inconel, Incoloy y 30 Monel, o recipientes revestidos con fluoropolímeros. Éstos pueden ser un solo tubo o múltiples tubos cargados con un catalizador de deshidrofluoración que es cromia fluorada (Cr_2O_3 fluorada) en forma de a granel. Se introduce el HFC-245fa en el reactor tanto en forma pura, forma impura, como junto con un diluyente de gas inerte opcional tal como nitrógeno, argón o similares. En una realización preferida de la invención, el HFC-245fa se pre-vaporiza o precalienta antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el HFC-245fa se vaporiza dentro del reactor. Las 35 temperaturas de reacción oscilan de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 600 °C. Temperaturas preferidas pueden oscilar de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C, y temperaturas más preferidas pueden oscilar de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C. La reacción puede realizarse a presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 5 torr a aproximadamente 40 760 torr. El tiempo de contacto de HFC-245fa con el catalizador puede oscilar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, sin embargo, pueden usarse tiempos más largos o más cortos.

En la realización preferida, el flujo de proceso es en la dirección hacia abajo o hacia arriba a través de un lecho del catalizador. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después del uso prolongado 45 mientras que está en su sitio en el reactor. La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo mediante cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, pasando aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 400 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 375 °C, durante de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días. Esto va seguido de tanto tratamiento con HF a temperaturas de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 400 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C, para catalizadores de óxido metálico 50 fluorado y fluoruro metálico, como tratamiento con H_2 a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 400 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C, para catalizadores de metal de transición soportados en carbono.

Opcionalmente, pero preferentemente, el fluoruro de hidrógeno se recupera entonces del resultado de la reacción de deshidrofluoración. La recuperación del fluoruro de hidrógeno se realiza pasando la composición resultante de la

reacción de deshidrofluoración a través de un extractor de ácido sulfúrico para eliminar el fluoruro de hidrógeno, desorbiendo posteriormente el fluoruro de hidrógeno extraído del ácido sulfúrico, y destilando entonces el fluoruro de hidrógeno desorbido. La separación puede realizarse añadiendo ácido sulfúrico a la mezcla mientras que la mezcla está en tanto los estados líquido como gaseoso. La relación de peso usual de ácido sulfúrico con respecto a fluoruro de hidrógeno oscila de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 100:1. Puede empezarse con una mezcla líquida de los fluorocarburos y fluoruro de hidrógeno y luego añadir ácido sulfúrico a la mezcla.

La cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la separación depende de la cantidad de HF presente en el sistema. A partir de la solubilidad de HF en ácido sulfúrico al 100 % en función de una curva de temperatura, puede determinarse la cantidad práctica mínima de ácido sulfúrico. Por ejemplo, a 30 °C, aproximadamente 34 g de HF se disolverán en 100 g de ácido sulfúrico al 100 %. Sin embargo, a 100 °C, solo aproximadamente 10 g de HF se disolverán en el ácido sulfúrico al 100 %. Preferentemente, el ácido sulfúrico usado en la presente invención tiene una pureza de aproximadamente el 50 % al 100 %.

En la realización preferida, la relación de peso de ácido sulfúrico con respecto a fluoruro de hidrógeno oscila de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1000:1. Más preferentemente, la relación de peso oscila de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1, y lo más preferentemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1. Preferentemente, la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente 0 °C, a aproximadamente 100 °C, más preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 40 °C, y lo más preferentemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 40 °C. La extracción se realiza normalmente a presión atmosférica normal, sin embargo, aquellos expertos en la materia pueden usar condiciones de presión más alta o más baja. Tras la adición del ácido sulfúrico a la mezcla de fluorocarburos y HF, se forman rápidamente dos fases.

Se forma una fase superior que es rica en los fluorocarburos y una fase inferior que es rica en HF/ácido sulfúrico. Por el término "rica" se indica que la fase contiene más del 50 % del componente indicado en esa fase, y preferentemente más del 80 % del componente indicado en esa fase. La eficiencia de extracción del fluorocarburo puede oscilar de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 99 %.

Después de la separación de las fases, se elimina la fase superior rica en los fluorocarburos de la fase inferior rica en el fluoruro de hidrógeno y ácido sulfúrico. Esto puede hacerse por decantación, sifonaje, destilación u otras técnicas muy conocidas en la técnica. Opcionalmente, puede repetirse la extracción de fluorocarburo añadiendo más ácido sulfúrico a la fase inferior eliminada. Con aproximadamente una relación 2,25:1 de peso de ácido sulfúrico con respecto a fluoruro de hidrógeno, puede obtenerse una eficiencia de extracción de aproximadamente el 92 % en una etapa. Preferentemente, a partir de aquí se separa el fluoruro de hidrógeno y el ácido sulfúrico. Puede aprovecharse la baja solubilidad del HF en el sulfúrico a altas temperaturas para recuperar el HF del sulfúrico. Por ejemplo, a 140 °C, solo 4 g de HF se disolverán en ácido sulfúrico al 100 %. Puede calentarse la disolución de HF/ácido sulfúrico hasta 250 °C para recuperar el HF. El HF y el ácido sulfúrico pueden entonces recircularse. Es decir, el HF puede recircularse a una reacción precedente para la formación de HFC-245fa y el ácido sulfúrico puede recircularse para su uso en etapas de extracción adicionales.

En otra realización de la invención, la recuperación del fluoruro de hidrógeno de la mezcla de fluorocarburo y el fluoruro de hidrógeno puede realizarse en una fase gaseosa por un proceso continuo de introducción de una corriente de ácido sulfúrico a una corriente de fluorocarburo y fluoruro de hidrógeno. Esto puede realizarse en una torre de lavado estándar haciendo circular una corriente de ácido sulfúrico en contracorriente a una corriente de fluorocarburo y fluoruro de hidrógeno. La extracción del ácido sulfúrico se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N.º 5.895.639, que se incorpora en el presente documento por referencia.

Alternativamente, el HF puede recuperarse o eliminarse usando agua o lavadores cáusticos, o poniendo en contacto con una sal metálica. Cuando se usa el extractor de agua, la técnica es similar a la del ácido sulfúrico. Cuando se usa cáustico, el HF solo se elimina del sistema como una sal de fluoruro en disolución acuosa. Cuando se usa sal metálica (por ejemplo, fluoruro de potasio o fluoruro de sodio), puede usarse pura o conjuntamente con agua. El HF puede recuperarse cuando se usa sal metálica.

Entonces, al menos una porción del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se isomeriza en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Una corriente de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o su mezcla con trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano se alimenta a un reactor de isomerización que contiene un catalizador de isomerización adecuado (por ejemplo, óxidos metálicos fluorados a granel o soportados, fluoruros metálicos a granel o soportados, metales de transición soportados en carbono, etc.) para convertir la mayoría del cis-1234ze en trans-1234ze. La reacción de isomerización puede realizarse en cualquier recipiente de reacción adecuado o reactor, pero preferentemente debe estar construido de materiales que son resistentes a la corrosión tales como níquel y sus aleaciones, que incluyen Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel, o recipientes revestidos con fluoropolímeros. Éstos pueden ser un solo tubo o múltiples tubos cargados con un catalizador de isomerización que puede ser un óxido metálico fluorado, fluoruro metálico, o un metal de transición soportado en carbono. Catalizadores adecuados incluyen no exclusivamente cromia fluorada, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y cobalto soportado en carbono. Las temperaturas de reacción oscilan de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 450 °C. Temperaturas preferidas pueden oscilar de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 350 °C, y

temperaturas más preferidas pueden oscilar de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 250 °C. La reacción puede realizarse a presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío. La presión a vacío puede ser de aproximadamente 5 torr a aproximadamente 760 torr. El tiempo de contacto del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con el catalizador puede oscilar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, sin embargo, pueden usarse tiempos más largos o más cortos.

El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno puede recuperarse de la mezcla de productos de reacción comprendida de materiales de partida sin reaccionar y subproductos, que incluyen cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y cualquier subproducto y/o material de partida mediante destilación.

La mezcla de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno sin convertir, HFC-245fa sin reaccionar, y cualquier subproducto, se pasa a través de una columna de destilación. Por ejemplo, la destilación puede realizarse preferentemente en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión super-atmosférica o a vacío. Preferentemente, la presión es inferior a aproximadamente 300 psig, más preferentemente inferior a aproximadamente 150 psig, y lo más preferentemente inferior a 100 psig. La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de operación de la destilación. El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno tiene un punto de ebullición de aproximadamente -19 °C; el cis -1,3,3,3-tetrafluoropropeno tiene un punto de ebullición de aproximadamente 9 °C; HFC-245fa tiene un punto de ebullición de aproximadamente 15 °C. El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno puede recuperarse como destilado operando la columna de destilación a de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 90 °C, preferentemente de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 80 °C. Pueden usarse columnas de destilación individuales o múltiples. La porción de destilado incluye sustancialmente todo el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La corriente del fondo de la destilación incluye cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-245fa, una pequeña cantidad de HF sin recuperar y además cualquier otra impureza. Opcionalmente, las cantidades residuales de HF/HCl presentes en el destilado del fondo se eliminan pasando a través de un lavador de agua/cáustico, y seguido de una columna de secado de ácido sulfúrico. La corriente del fondo se destila entonces adicionalmente usando otra columna de destilación. La mezcla de cis-1234ze y HFC-245fa se recupera como un destilado, que luego se recircula de nuevo al reactor de deshidrofluoración de HFC-245fa.

En las siguientes realizaciones alternativas de la invención, el reactor de deshidrofluoración de HFC-245fa y el reactor de isomerización de cis-1234ze pueden combinarse o ser independientes. El aislamiento de trans-1234ze puede ser después o antes de la reacción de isomerización de cis-1234ze.

Alternativa 1:

- (1) Reacción combinada de deshidrofluoración de HFC-245fa e isomerización de cis-1234ze en un recipiente de reacción.
- (2) Recuperación de HF opcional.
- (3) Aislamiento de trans-1234ze. Opcionalmente, la mezcla restante se recircula de nuevo a la etapa 1.

Alternativa 2

- (1) Deshidrofluoración catalítica de HFC-245fa en una composición que comprende trans/cis-1234ze.
- (2) Recuperación de HF opcional.
- (3) Aislamiento de trans-1234ze, en el que la corriente de salida de (2) se alimenta a una columna de destilación. El producto, trans-1234ze, se aísla como un destilado del resto de la mezcla, es decir, cis-1234ze, el HFC-245fa sin reaccionar y otros subproductos secundarios. Las cantidades residuales de HF presentes en el destilado se eliminan, y va seguido de una etapa de secado. La corriente del fondo de la destilación de (3) se fracciona en dos corrientes y se alimenta a las etapas (4) y (1), respectivamente. Opcionalmente, se realiza destilación adicional usando otra columna de destilación después de la etapa (3). En esta columna de destilación, la mezcla de cis-1234ze y HFC-245fa se recupera como un destilado, que posteriormente se alimenta a la etapa (4). La corriente del fondo de esta 2ª columna de destilación se recircula de nuevo a la etapa (1).
- (4) Isomerización catalítica de cis-1234ze.

La mezcla de cis-1234ze/HFC-245fa de la etapa (3) se alimenta a un reactor de isomerización que contiene un catalizador de isomerización adecuado para convertir la mayoría del cis-1234ze en trans-1234ze. El efluente del reactor catalítico de la etapa (4) se alimenta en la etapa (3) para el aislamiento de trans-1234ze.

Alternativa 3

- (1) Deshidrofluoración catalítica de 245fa en trans/cis-1234ze.
- (2) Recuperación de HF opcional.

(3) Aislamiento de trans-1234ze

(4) Isomerización catalítica de cis-1234ze en la que la mezcla que comprende cis-1234ze y 245fa de la etapa (3) se alimenta a un reactor de isomerización que contiene un catalizador de isomerización adecuado para convertir la mayoría del cis-1234ze en trans-1234ze.

5 (5) Aislamiento de trans-1234ze, en el que el efluente de la etapa (4) se alimenta a una columna de destilación. El producto, trans-1234ze, se aísla como un destilado del resto de la mezcla, es decir, cis-1234ze, el 245fa sin reaccionar y otros subproductos secundarios. La corriente del fondo de la destilación de (5) se recircula de nuevo a la etapa (1).

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

10 EJEMPLO 1

Deshidrofluoración de HFC- 245fa sobre catalizadores seleccionados

15 Se usaron tres tipos diferentes de catalizadores, concretamente, óxido metálico fluorado, fluoruro(s) metálico(s) y metal soportado, para la deshidrofluoración de 245fa en el Ejemplo 1. En cada caso, se usaron 20 cm³ de catalizador. Se hizo circular una alimentación de 100 % de 245fa sobre el catalizador a una tasa de 12 g/h. Como se muestra en la Tabla I, todos los catalizadores enumerados en la Tabla I presentaron una alta actividad (> 80 % de conversión de 245fa) y una alta selectividad a cis/trans-1234ze (> 90 %) para la deshidrofluoración de 245.

TABLA 1

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre diversos catalizadores							
	catalizador	temp °C	conversión de HFC- 245fa %	selectividad de trans-1234ze %	selectividad de cis-1234ze %	selectividad para otros* %	trans- 1234ze lb/h/ft ³ (kg/h/m ³)
(Ejemplo de referencia)	Cr ₂ O ₃ fluorada	350	96,0	80,6	18,0	1,4	26,0 (413,2)
(Ejemplo de referencia)	AlF ₃	350	96,8	80,4	16,3	3,3	26,2 (416,4)
(Ejemplo de referencia)	10 % de MgF ₂ -90 % de AlF ₃	350	98,3	78,6	17,5	4,0	26,0 (413,2)
(Ejemplo de referencia)	0,5 % en peso de Fe/AC	525	80,0	67,8	23,4	8,8	18,2 (289,2)

Condiciones de reacción: 20 cm³ de catalizador, 12 g/h de 245fa, 1 atm.

* Otros incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 3,3,3-trifluoropropino, etc.

EJEMPLO 2

20 Isomerización de cis-1234ze sobre catalizadores seleccionados

25 Se usaron tres tipos diferentes de catalizadores, concretamente, óxido metálico fluorado, fluoruro(s) metálico(s) y metal soportado, para la isomerización de cis-1234ze en el Ejemplo 2. En cada caso, se usaron 20 cm³ de catalizador. Se hizo circular una mezcla de 85,3 % de cis-1234ze/14,7 % de 245fa sobre el catalizador a una tasa de 12 g/h. Para un catalizador especificado, se eligió cuidadosamente una temperatura de reacción adecuada de forma que casi no se produjera reacción de deshidrofluoración al HFC-245fa incluido en la alimentación. Como se muestra en la Tabla 2, todos los catalizadores, excepto 0,5 % en peso de Co/AC, enumerados en la Tabla 2 proporcionaron una alta actividad (> 80 % de conversión de cis-1234ze) y una alta selectividad a trans-1234ze (> 95 %) para la isomerización de cis-1234ze. El 0,5 % en peso del catalizador de Co/AC presentó una actividad moderada (45 % de conversión de cis-1234ze) y una alta selectividad a trans-1234ze (aproximadamente 98 %).

30

Tabla 2

Isomerización de cis-1234ze sobre diversos catalizadores			
catalizador	temp. de reacción (°C)	conversión, % de cis-1234ze	selectividad, % de trans-1234ze
Cr ₂ O ₃ fluorada	100	91,0	100,0
AlF ₃	200	85,2	99,3
0,5 % en peso de Co/AC	350	45,0	98,2
Condiciones de reacción: 20 cm ³ de catalizador, 12 g/h de 85,3 % de cis-1234ze/14,7 % de 245fa, 1 atm			

EJEMPLO 3Isomerización de cis-1234ze en presencia de HF sobre Cr₂O₃ fluorada

- 5 En este ejemplo, se introdujo la corriente de producto del reactor 1 en el que se realizó la reacción de deshidrofluoración de 245fa sobre un catalizador de Cr₂O₃ fluorada a 350 °C en el reactor 2, que también se cargó con un catalizador de Cr₂O₃ fluorada para realizar la reacción de isomerización de cis-1234ze a 100 o 200 °C en presencia de HF (que se formó durante la deshidrofluoración de 245fa en el reactor 1). La Tabla 3 muestra las composiciones de los gases de salida de los dos reactores. A 100 °C, el porcentaje en moles de trans-1234ze fue ligeramente más alto en el gas de salida del reactor 2 que en el gas de salida del reactor 1, mientras que el porcentaje en moles de cis-1234ze fue ligeramente más bajo y el porcentaje en moles de 245fa fue aproximadamente el mismo. Como resultado, la relación molar de trans-1234ze con respecto a cis-1234zw aumentó ligeramente (por ejemplo, de 3,96 a 4,36 después de 1 h en la corriente) después de la reacción de isomerización, que indica que una pequeña cantidad de cis-1234 se convirtió en trans-1234ze mediante la isomerización en el reactor 2. A 200 °C, los porcentajes en moles de tanto trans-1234ze como cis-1234ze fueron significativamente más bajos en el gas de salida del reactor 2 que aquellos en el gas de salida del reactor 1, mientras que el porcentaje en moles de 245fa fue significativamente más alto. Esto indica la aparición de reacción de hidrofluoración entre c/t-1234ze y HF. Estos resultados sugieren que el HF se elimina preferentemente de la mezcla antes de alimentarlo en el reactor de isomerización con el fin de evitar la hidrofluoración de trans/cis-1234ze a 245fa y aumentar la conversión de cis-1234ze a trans-1234ze.

TABLA 3

Composiciones de los gases de salida de los dos reactores												
t (h)	Reacción 1						Reacción 2					
	Temp (°C)	relación trans/cis	moles, %				Temp (°C)	relación trans/cis	moles, %			
			trans-1234ze	cis-1234ze	HFC-245fa	otros*			t-1234ze	c-1234ze	245fa	otros*
1	350	3,96	69,3	17,5	3,2	10,0	100	4,36	70,5	16,2	3,2	10,1
2	350	3,94	71,7	18,2	2,5	7,6	100	4,22	72,5	17,2	2,4	7,8
3	350	3,87	73,1	18,9	2,1	5,8	100	4,25	73,7	17,3	2,1	7,0
4	350	3,86	73,2	19,0	2,2	5,6	200	6,06	55,2	9,1	29,4	6,3
5	350	3,86	73,3	19,0	2,2	5,2	200	5,94	38,2	6,4	51,8	3,6

*Otros incluyen 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, 3,3,3-trifluoropropino, etc.

EJEMPLO 4Deshidrofluoración de HFC-245fa e isomerización de cis-1234ze combinadas

- 25 Se usaron dos tipos diferentes de catalizadores, concretamente, óxido metálico fluorado y fluoruro metálico, para la reacción combinada en el Ejemplo 4. En cada caso, se usaron 20 cm³ de catalizador. Se hizo circular una mezcla de 8,2 % de cis-1234ze/91,8 % de HFC-245fa sobre catalizador a una tasa de 12 g/h. Para un catalizador especificado, se eligió cuidadosamente una temperatura de reacción adecuada de forma que tanto la deshidrofluoración de HFC-

- 5 245fa como la isomerización de cis-1234ze pudieran tener lugar al mismo tiempo. Se calcularon la conversión de HFC-245fa y la selectividad de trans-1234ze durante la reacción combinada suponiendo que cis-1234ze no cambiaba antes y después de la reacción. Como se muestra en la Tabla 4, la selectividad de trans-1234ze nominal fue aproximadamente del 94 %, que fue mucho más alta que aquella en la reacción de deshidrofluoración de HFC-245fa. Este resultado indica la aparición de isomerización de cis-1234ze a trans-1234ze durante la reacción combinada con mezcla de cis-1234ze/HFC-245fa como alimentación. Este ejemplo demostró que bajo temperatura de operación óptima la deshidrofluoración de HFC-245fa y la isomerización de cis-1234ze pueden realizarse simultáneamente sobre el mismo catalizador en el mismo reactor.

TABLA 4

Deshidrofluoración de HFC-245fa e isomerización de cis-1234ze combinadas				
catalizador	temp. (°C)	conversión de HFC-245fa, %	selectividad de trans-1234ze, %	trans-1234ze lbs/hr/ft ³ (kg/h/m ³)
Cr ₂ O ₃ fluorada	250	77,5	93,5	22,5 (357,6)
AlF ₃	250	81,7	94,2	23,9 (379,8)
Condiciones de reacción: 20 cm ³ de catalizador, 12 g/h de 8,2 % de cis-1234ze/91,8 % de HFC-245fa, 1 atm				

10

Estos ejemplos demuestran que los catalizadores seleccionados son, de hecho, activos para la deshidrofluoración de HFC-245fa a cis/trans-1234ze y la isomerización de cis-1234ze a trans-1234ze.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
 - 5 (a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de cromia fluorada en forma de a granel, a una temperatura de 100 °C a 600 °C, para así producir un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno;
 - (b) opcionalmente recuperar el fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a);
 - (c) recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del resultado de la etapa (a) mediante destilación;
 - (d) recuperar el fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (c);
 - (e) secar el resultado de la etapa (d);
 - 10 (f) alimentar los productos restantes del resultado de la etapa (a) después de haberse realizado la etapa (c) a la etapa (a) y la etapa (g);
 - (g) isomerizar la mayoría del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido metálico fluorado, fluoruro metálico o un metal de transición soportado en carbono, a una temperatura de 25 °C a 450 °C; y
 - 15 (h) posteriormente recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno realizando las etapas (c) a (e).
2. Un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
 - (a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de cromia fluorada en forma de a granel, a una temperatura de 100 °C a 600 °C, para así producir un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno;
 - 20 (b) opcionalmente recuperar el fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a);
 - (c) recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del resultado de la etapa (a) y alimentar la mezcla restante a un reactor de isomerización;
 - (d) posteriormente isomerizar la mayoría del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en óxido metálico fluorado, fluoruro metálico o un metal de transición soportado en carbono, a una temperatura de 25 °C a 450 °C, en el reactor de isomerización;
 - 25 (e) recuperar el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del resultado de la etapa (d) mediante destilación; y
 - (f) recircular el resultado restante de la destilación de nuevo a la etapa (a).
- 30 3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha etapa de deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C a 450 °C, preferentemente de 200 °C a 350 °C.
4. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho catalizador en la etapa de isomerización está seleccionado del grupo que consiste en cromia fluorada, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y cobalto soportado en carbono.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha etapa de isomerización se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C a 350 °C, preferentemente de 75 °C a 250 °C.