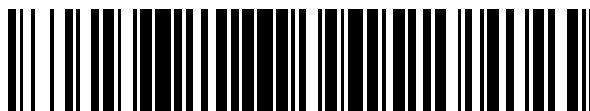


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 500**

51 Int. Cl.:
C07C 17/00 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04778595 .1**
96 Fecha de presentación: **21.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1658252**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.05.2006**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:
25.07.2003 US 626997

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.03.2012

73 Titular/es:
Honeywell International Inc.
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:
TUNG, Hsueh, Sung;
MERKEL, Daniel, C. y
JOHNSON, Robert, C.

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 377 500 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze). Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de HFC-1234ze mediante un procedimiento de dos etapas en fase de vapor. El procedimiento comprende una hidrofluoración de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd) en 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), seguido de la deshidrocloración de HCFC-244fa y la deshidrofluoración de HFC-245fa.

10 Tradicionalmente, los clorofluorocarbonos (CFCs), como triclorofluorometano y diclorodifluorometano, se han usado como refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para esterilización gaseosa. En años recientes, ha habido una preocupación ampliamente extendida de que ciertos clorofluorocarbonos pueden ser perjudiciales para la capa de ozono terrestre. Como resultado, se está haciendo un esfuerzo a nivel mundial para usar halocarbonos, que contienen menor número o ningún sustituyente de cloro. En consecuencia, la producción de hidrofluorocarbonos, o compuestos que contienen sólo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido el objeto de un creciente interés para proporcionar productos medioambientalmente deseables para uso como disolventes, agentes de soplado, refrigerantes, agentes de limpieza, propelentes de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, composiciones extintoras de incendios, y fluidos de trabajo de ciclo energético. A este respecto, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze) es un compuesto que tiene el potencial para ser usado como un refrigerante con potencial de agotamiento de ozono (ODP) de cero y con un bajo potencial de calentamiento global (GWP), como agente de soplado, propelente para aerosoles, disolvente, etc., y también como un monómero fluorado.

15 En la técnica se sabe cómo producir HFC-1234ze. Por ejemplo, la patente U.S. 5.710.352 enseña la fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) a partir de HCFC-1233zd y una pequeña cantidad de HFC-1234ze. La patente U.S. 5.895.825 enseña la fluoración de HCFC-1233zd a partir de HFC-1234ze. La patente U.S. 6.472.573 también enseña la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFC-1234ze. La patente U.S. 6.124.510 enseña la formación de isómeros cis y trans de HFC-1234ze mediante la deshidrofluoración de HFC-245fa usando una base fuerte o un catalizador a base de cromo. Adicionalmente, la patente europea EP 0939071 describe la formación de HFC-245fa vía la fluoración de HCC-240fa a través de un producto de reacción intermedio que es una mezcla azeotrópica de HCFC-1233zd y HFC-1234ze.

20 Se ha determinado que estos procedimientos conocidos no son económicos con relación a su rendimiento de producto. En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento alternativo para formar HFC-1234ze, que es más económico que los procedimientos de la técnica anterior y con un mayor rendimiento en comparación con procedimientos conocidos. En particular, ahora se ha encontrado que HFC-1234ze se puede formar mediante una reacción de dos etapas que implica la hidrofluoración de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd) en 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa), y la fluoración subsiguiente del HCFC-244fa para formar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), seguido de la deshidrocloración de HCFC-244fa y de la deshidrofluoración de HFC-245fa vía reacción con una disolución cáustica. Como alternativa, la deshidrocloración de HCFC-244fa y la deshidrofluoración de HFC-245fa se pueden llevar a cabo mediante descomposición térmica en ausencia o en presencia de un catalizador.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

30 La invención proporciona un procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

a) hacer reaccionar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en un reactor en fase de vapor y en presencia de un catalizador de la fluoración y en condiciones suficientes para formar un producto intermedio que comprende 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; y

45 b) hacer reaccionar dicho producto intermedio con una disolución cáustica y en condiciones suficientes para deshidroclorar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o para deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, formando un producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,

en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 50°C a alrededor de 200°C.

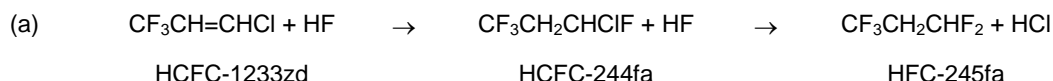
La invención también proporciona un procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:

50 a) hacer reaccionar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en un reactor en fase de vapor y en presencia de un catalizador de la fluoración y en condiciones suficientes para formar un producto intermedio que comprende 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; y

b) descomponer térmicamente dicho producto intermedio en condiciones suficientes para deshidroclorar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o para deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, formando 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,

en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 50°C a alrededor de 200°C.

- 5 La primera etapa (a) del procedimiento de la invención implica la formación de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) haciendo reaccionar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd) con fluoruro de hidrógeno (HF) en fase de vapor, preferiblemente en presencia de un catalizador de la fluoración. Esta reacción transcurre según lo siguiente:



- 10 El resultado es una mezcla de reacción de los dos productos de reacción, HCFC-244fa y HFC-245fa. En una realización preferida de la invención, la relación en moles de HF a HCFC-1233zd para esta reacción oscila preferiblemente desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 50:1, más preferiblemente desde alrededor de 2:1 hasta alrededor de 30:1, y lo más preferible desde alrededor de 3:1 hasta alrededor de 20:1.

- 15 El 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd) empleado puede ser el solamente la forma del isómero trans, o solamente la forma del isómero cis, o una combinación de las formas de los isómeros tanto trans como cis. En una realización, el HCFC-1233zd comprende de alrededor de 60% a alrededor de 100% de la forma del isómero trans, siendo el resto la forma del isómero cis. En otra realización, el HCFC-1233zd comprende de alrededor de 70% a alrededor de 100% de la forma del isómero trans, siendo el resto la forma del isómero cis. En todavía otra realización, el HCFC-1233zd comprende de alrededor de 80% a alrededor de 100% de la forma del isómero trans, siendo el resto la forma del isómero cis.

- 20 Los catalizadores de la fluoración preferidos incluyen, pero no se limitan a, haluros de metales de transición, haluros de metales del Grupo IVb y Vb, y sus combinaciones, preferiblemente soportados sobre carbón activado o alúmina fluorada. Más específicamente, los catalizadores de la fluoración incluyen de forma no exclusiva SbCl₅, SbCl₃, TaCl₅, SnCl₄, NbCl₅, TiCl₄, MoCl₅, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/carbón, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃, NiCl₂/AlF₃, y sus mezclas, en el que se entiende que, después del pretratamiento con HF, o durante la reacción en presencia de HF, el catalizador mencionado anteriormente estará parcialmente fluorado. Los catalizadores preferidos son los haluros SbCl₅ y SbCl₃, soportados sobre carbón activado. Se prefieren los catalizadores de la fluoración que tienen una pureza de al menos 98%. El catalizador de la fluoración está presente en una cantidad suficiente para realizar la fluoración. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo en cualquier vasija o reactor de reacción de fluoración adecuado, pero debería estar construido preferiblemente de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno, tal como níquel y sus aleaciones, incluyendo Hastelloy, Inconel, Incoloy, y Monel, o vasijas forradas con fluoropolímeros.

- 35 Cualquier agua en el fluoruro de hidrógeno (HF) reaccionará con y desactivará el catalizador de la fluoración. Por lo tanto, se prefiere fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se quiere decir que el HF contiene menos de alrededor de 0,05% en peso de agua, y preferiblemente contiene menos de alrededor de 0,02% en peso de agua. Sin embargo, un experto de pericia normal en la técnica apreciará que la presencia de agua en el HF se puede compensar incrementando la cantidad de catalizador usado.

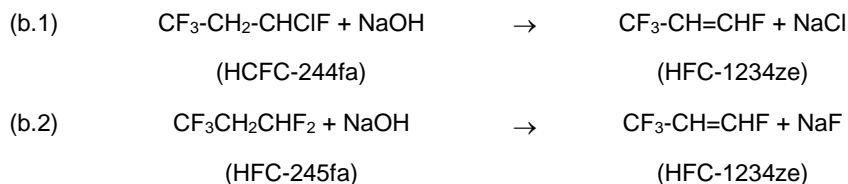
- 40 La reacción de la etapa (a) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de alrededor de 60°C a alrededor de 180°C, y lo más preferible de alrededor de 65°C a 150°C. La etapa (a) también se lleva a cabo preferiblemente a una presión de alrededor de 103 kPa (15 psia) a alrededor de 1482 kPa (215 psia), más preferiblemente de alrededor de 103 kPa (15 psia) a alrededor de 1138 kPa (165 psia), y lo más preferible de alrededor de 200 kPa (30 psia) a alrededor de 690 kPa (100 psia). En el procedimiento de la invención, el reactor se precalienta preferiblemente hasta la temperatura de reacción de fluoración deseada mientras que el HF anhidro se alimenta al reactor. El HCFC-1233zd y el HF se pueden alimentar al reactor a las temperaturas y presiones deseadas que se describen aquí. En una realización preferida de la invención, uno o ambos del HCFC-1233zd y HF se prevaporizan o se precalientan antes de entrar al reactor. Como alternativa, el HCFC-1233zd y el HF se vaporizan dentro del reactor. Durante la reacción de fluoración, el HCFC-1233zd y el HF se hacen reaccionar en fase de vapor con el catalizador de la fluoración. El vapor reaccionante se deja entrar en contacto con el catalizador de la fluoración durante un tiempo desde alrededor de 0,01 hasta alrededor de 240 segundos, más preferiblemente desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 60 segundos, y lo más preferible desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 20 segundos.

- 50 En la realización preferida, el flujo del procedimiento de la etapa (a) está en la dirección descendente a través de un lecho del catalizador. Antes de cada uso, el catalizador preferiblemente se seca, se pretrata y se activa. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después del uso prolongado mientras está en el lugar en el reactor. Para los catalizadores Cr₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/carbón, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃, NiCl₂/AlF₃, el pretratamiento se puede realizar calentando el catalizador a alrededor de 250°C hasta alrededor de 430°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. El catalizador se puede activar entonces tratándolo con una corriente de HF diluido con un gran exceso de gas nitrógeno, a fin de obtener una

elevada actividad catalítica. La regeneración del catalizador se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, haciendo pasar sobre el catalizador aire, o aire diluido con nitrógeno, a temperaturas de alrededor de 100°C a alrededor de 400°C, preferiblemente de alrededor de 200°C a alrededor de 375°C, durante alrededor de 1 hora a alrededor de 3 días, dependiendo del tamaño del reactor. Para los catalizadores SbCl₅, SbCl₃, TaCl₅, SnCl₄, NbCl₅, TiCl₄, MoCl₅, soportados sobre un soporte sólido tal como carbón activado, el pretratamiento o activación se puede llevar a cabo calentando primero el catalizador a alrededor de 30°C hasta alrededor de 250°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. Después se trata con una corriente de HF en ausencia o presencia de un agente oxidante, tal como cloro gaseoso, a fin de obtener una elevada actividad catalítica. Además, el catalizador opcionalmente se puede mantener activo coalimentando cloro al reactor durante la reacción.

5 HCFC-244fa y HFC-245fa se pueden recuperar de la mezcla de productos de reacción de fluoración, compuesta de materiales de partida sin reaccionar y subproductos, incluyendo HCl, por cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante extracción, y preferiblemente destilación. Por ejemplo, la destilación se puede llevar a cabo preferiblemente en una columna de destilación estándar a una presión que es menor que alrededor de 2068 kPa manométrica (300 psig), preferiblemente menor que alrededor de 1034 kPa manométrica (150 psig), y lo más preferible menor que 690 kPa manométrica (100 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de operación de la destilación. El HCl se puede recuperar operando la columna de destilación a alrededor de -40°C hasta alrededor de 25°C, preferiblemente de alrededor de -40°C a alrededor de -20°C. Se pueden usar una única columna de destilación, o múltiples columnas de destilación. La porción de destilado incluye sustancialmente todo el HCFC-244fa, HFC-245fa, HF sin reaccionar y HCl producido en la reacción, así como cualesquiera otras impurezas. En la realización preferida, HCFC-244fa y HFC-245fa se separan de todos los otros subproductos de la reacción y del HF sin reaccionar durante la reacción posterior en la etapa (b) descrita aquí. En la realización preferida, cualquier HF presente también se puede recuperar y reciclar nuevamente para reacciones de fluoración subsiguientes.

25 Una vez que la etapa de reacción (a) está terminada, la segunda etapa (b) es la conversión de la mezcla de reacción obtenida de (a), que contiene sustancialmente HCFC-244fa y HFC-245fa, hasta HFC-1234ze. Como ilustran las fórmulas de reacción más abajo, HFC-1234ze se forma mediante la deshidrocloración de HCFC-244fa y la deshidrofluoración de HFC-245fa. En la realización preferida de la invención, la deshidrocloración de HCFC-244fa y la deshidrofluoración de HFC-245fa se logran haciendo reaccionar cada uno de estos intermedios respectivos con una disolución cáustica fuerte, que incluye, pero no se limita a, KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO, a una temperatura elevada. Esta reacción transcurre, por ejemplo, según lo siguiente:



Las reacciones de deshidrocloración y deshidrofluoración son bien conocidas en la técnica. En la realización preferida de la invención, la fuerza cáustica de la disolución cáustica es de alrededor de 2% en peso a alrededor de 100% en peso, más preferiblemente de alrededor de 5% en peso a alrededor de 90% en peso, y lo más preferible de alrededor de 10% en peso a alrededor de 80% en peso. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de alrededor de 20°C a alrededor de 100°C, más preferiblemente de alrededor de 30°C a alrededor de 90°C, y lo más preferible de alrededor de 40°C a alrededor de 80°C. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica, a presión superatmosférica, o a vacío. La presión de vacío puede ser de alrededor de 0,67 kPa (5 torr) a alrededor de 101 kPa (760 torr). Además, se puede usar opcionalmente un disolvente para ayudar a disolver los compuestos orgánicos en la disolución cáustica. Esta etapa opcional se puede llevar a cabo usando disolventes que son bien conocidos en la técnica para dicho fin.

En una realización alternativa de la invención, la deshidrocloración de HCFC-244fa y la deshidrofluoración de HFC-245fa se pueden realizar mediante descomposición térmica en presencia o en ausencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen haluros de metales de transición, soportados o a granel. El catalizador preferido incluye, pero no se limita a, FeCl₃, NiCl₂, CoCl₂, soportado o a granel. Las temperaturas preferidas para la descomposición térmica son de alrededor de 30°C a alrededor de 400°C, más preferiblemente de alrededor de 50°C a alrededor de 350°C, y lo más preferible de alrededor de 75°C a alrededor de 300°C. Como antes, la reacción se lleva a cabo preferiblemente a presión atmosférica, a presión superatmosférica, o a vacío. La presión de vacío puede ser de alrededor de 667 Pa (5 torr) a alrededor de 101 kPa (760 torr).

50 Las reacciones de tanto la etapa (a) como la etapa (b) se pueden llevar a cabo en cualquier reactor adecuado. Además, la deshidrocloración de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa) y la deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se pueden llevar a cabo simultáneamente en el mismo reactor, o se pueden separar primero, seguido de la deshidrocloración separada de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano con dicha disolución cáustica, o mediante descomposición térmica, y de la deshidrofluoración separada de 1,1,1,3,3-

pentafluoropropano con dicha disolución cáustica, o mediante descomposición térmica. El resultado de este procedimiento de dos etapas es un rendimiento elevado de HFC-1234ze.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLOS 1-18

5 La reacción de fluoración se realizó en un reactor Monel® de 2,54 cm de diámetro, 81 cm de longitud. El reactor se calentó con un horno eléctrico. Los agentes reaccionantes de HCFC-1233zd (pureza >99,9%), HF anhidro y, opcionalmente, cloro, se alimentaron al reactor a caudales constantes. El caudal del cloro se midió usando un caudalímetro de masas Hasting y un controlador. El caudal para los agentes reaccionantes, HCFC-1233zd y HF, se controlaron y se midieron mediante Honeywell PlantScape DCS, (Sistema de Control Distributivo), y se confirmó mediante el cambio de peso en los cilindros de las fuentes respectivos.

La producción del reactor se muestreó directamente en un GC en línea, es decir, un cromatógrafo de gases Perkin Elmer 8500, usando una columna de Fluorocol y un detector FID, de forma que las cantidades de las especies orgánicas que salen del reactor se pudieron determinar durante la operación del procedimiento.

15 Las condiciones de reacción para los Ejemplos 1-18 y los resultados experimentales correspondientes se dan más abajo en las Tablas 1 y 2, respectivamente. El tiempo de contacto se define como el velocidad másico (en ml) de catalizador dividido entre el caudal volumétrico de los agentes reaccionantes (en ml/s).

La preparación del catalizador 1 y 2 es como se describe a continuación.

Catalizador 1

20 Este catalizador se obtuvo impregnando $SbCl_5$ (250 g) en un carbón activado Shiro Sagi G2X (malla 4 x 6) granular (500 ml). Se cargó al reactor y se activó en el reactor antes del uso. Los procedimientos de activación fueron los siguientes: en primer lugar, se hizo pasar nitrógeno de 20 ml/min. sobre el catalizador. En esta atmósfera de nitrógeno, el reactor se calentó hasta 100°C. Después, se dejó que pasara HF anhidro y cloro a través del reactor a 0,25 g/min. y 0,3 g/min., respectivamente, durante 30 minutos a 1 hora, dependiendo del volumen de catalizador. Una vez que la activación está terminada, los caudales de HF y cloro se detienen, y el catalizador se enfrió hasta la temperatura de reacción deseada en una atmósfera de nitrógeno.

Catalizador 2

Este catalizador se obtuvo y se activó usando los mismos procedimientos que aquellos para el catalizador 1, excepto que se usó en su lugar carbón activado Toyo Calgon PCB (malla 4 x 10). Las cantidades de $SbCl_5$ y carbón activado usadas fueron 169 g y 340 ml, respectivamente.

30 CONDICIONES DE REACCIÓN

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Presión en kPa</u> <u>(psia)</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Tiempo de</u> <u>contacto</u> <u>(s)</u>	<u>Relación en moles</u> <u>de Cl₂/org</u>	<u>Relación en</u> <u>moles de</u> <u>HF/org</u>
1	1	103 (15)	80	4,6	0,0	10
2	1	103 (15)	80	8,9	0,0	10
3	1	103 (15)	80	27,4	0,0	10
4	2	103 (15)	80	0,9	0,0	10
5	2	103 (15)	80	1,9	0,0	10
6	2	103 (15)	80	6,3	0,0	10
7	2	207 (30)	65	1,1	0,015	10
8	2	207 (30)	65	2	0,015	10
9	2	207 (30)	65	10,1	0,015	10
10	2	207 (30)	85	1	0,015	10
11	2	207 (30)	85	1,9	0,015	10

ES 2 377 500 T3

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Catalizador</u>	<u>Presión en kPa</u> <u>(psia)</u>	<u>Temp. °C</u>	<u>Tiempo de</u> <u>contacto</u> <u>(s)</u>	<u>Relación en moles</u> <u>de Cl₂/org</u>	<u>Relación en</u> <u>moles de</u> <u>HF/org</u>
12	2	207 (30)	85	9,5	0,015	10
13	2	414 (60)	85	2	0,015	10
14	2	414 (60)	85	5,2	0,015	10
15	2	414 (60)	85	10,4	0,015	10
16	1	310 (45)	70	1,5	0,015	10
17	1	310 (45)	70	2,5	0,015	10
18	1	310 (45)	70	11,5	0,015	10

RESULTADOS EXPERIMENTALES

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Composición a la Salida del Reactor</u>				
	<u>1234ze</u>	<u>245fa</u>	<u>1233zd</u>	<u>244fa</u>	<u>Otros</u>
1	0,02	77,31	7,82	13,28	1,57
2	0,01	91,90	2,32	5,16	0,61
3	0,00	99,11	0,07	0,39	0,43
4	0,21	20,66	62,79	15,71	0,64
5	0,34	50,08	27,90	20,76	0,93
6	0,09	90,41	4,26	4,14	1,10
7	0,13	38,19	32,76	27,69	1,23
8	0,03	39,68	26,12	32,62	1,54
9	0,01	70,83	4,64	22,28	2,24
10	0,16	55,03	26,40	17,14	1,28
11	0,05	64,26	14,90	19,12	1,66
12	0,00	91,67	2,01	5,30	1,02
13	0,13	14,86	57,38	25,05	1,56
14	0,05	43,94	24,95	28,09	2,44
15	0,07	42,29	22,82	30,22	3,69
16	0,10	22,14	50,61	25,95	1,19
17	0,16	34,85	35,99	27,65	1,35
18	0,04	92,97	0,99	5,30	0,71

Los resultados mostraron que cuanto más corto es el tiempo de contacto, más HCFC-244fa se formó, indicando que 244fa es un intermedio de la reacción de 1233zd con HF para obtener HFC-245fa. Se prefieren condiciones del procedimiento que usan un tiempo de contacto más corto, debido a que el HFC-1234ze obtenido de 244fa es más barato y más fácil que el de 245fa.

- 5 El 1233zd sin reaccionar y el HF se pueden reciclar nuevamente al reactor para obtener más 244fa y 245fa.

EJEMPLO 19

Se burbujeó un material de partida que consiste en 91,5% de área de GC de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y 0,0121% de área de GC de HFC-1234ze, a través de una disolución de hidróxido potásico (KOH) al 2% en peso. La mezcla orgánica que resulta de la combinación se recogió y se analizó mediante GC equipado con un FID.
10 La mezcla contenía 15,455% de área de GC de HFC-1234ze.

EJEMPLO 20

A un montaje de reacción que consiste en un matraz de fondo redondo de 3 bocas (5 l), un agitador mecánico, un condensador de reflujo, y un colector de dedo frío de baja temperatura, se añadió 3000 ml de acetonitrilo y 9,9 moles (504 g) de peletes de KOH. Después de mezclar, se añadieron 5,1 moles (684 g) de 80% de área de GC de HFC-245fa/20% de área de GC de HCFC-1233zd, a través de un brazo de inmersión. Los reactivos se calentaron lentamente con agitación vigorosa. Se observó reacción a alrededor de 60°C. El producto bruto se recogió en el dedo frío. El material bruto se analizó mediante GC, y consistió en alrededor de 62,0% área de GC de HFC-1234, 20,9% de área de GC de HFC-245fa, y 16,2% de área de GC de HCFC-1233zd.
15

EJEMPLO 21

Se añadieron 539,5 gramos de disolución de KOH al 9,3% en peso y 135,4 gramos de 90,0% de área de GC de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano puro (HCFC-244fa) a un cilindro SS de 1,0 litros. El otro componente principal fue HCFC-1223xd, que ascendió a 9,2% de área de GC. El cilindro se calentó hasta 75-80°C y se agitó durante cinco (5) horas. Una muestra de la fase de vapor mostró la presencia de 75,6% de área del isómero trans de HFC-1234ze, 12,9% de área del isómero cis de HFC-1234ze, 8,5% de área de GC de HCFC-244fa, y 0,8% de área de GC de HCFC-1223xd. Una muestra de la fase líquida orgánica mostró 24,4% de área de GC del isómero trans de HFC-1234ze, 12,9% de área de GC del isómero cis de HFC-1234ze, 44,2% de área de GC de HCFC-244fa, y 8,1% de área de GC de HCFC-1223xd.
20
25

Se recogieron 560,0 gramos de disolución acuosa después del experimento, lo que asciende a una ganancia de peso de 20,5 gramos en la capa acuosa. Suponiendo que esta ganancia de peso es HCl, que se produjo durante la deshidrocloración de 244fa, se puede calcular que se produjo durante la reacción una conversión de alrededor de 60% de HCFC-244fa a HFC-1234ze.
30

EJEMPLO 22

En un experimento típico, se usó un reactor Monel® de 2,54 cm x 81 cm. Se empaquetaron alrededor de 500 ml de catalizador de FeCl₃ soportado en carbón activado, en el reactor. El reactor se calentó hasta 150°C bajo un caudal de nitrógeno de 1 litro/h, para secar el catalizador durante 4 horas. Después, la temperatura del reactor se llevó hasta 250°C bajo el mismo caudal de nitrógeno, y se alimentó 244fa al reactor, a 1 g/min., y mientras tanto se detuvo el caudal de nitrógeno. Se encontró HFC-1234ze usando el GC en línea a la salida del reactor, a una selectividad de 98% y una conversión de paso único de 95%.
35

EJEMPLO 23

40 Se repitió el mismo experimento descrito en el Ejemplo 22, excepto que se usó 245fa como alimentación. A la salida del reactor, se encontró 1234ze a una selectividad de 95% y una conversión de paso único de 85%.

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, se apreciará fácilmente por aquellos de pericia normal en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones sin separarse del espíritu y del alcance de la invención. Se pretende que las reivindicaciones se interpreten para cubrir la realización descrita, aquellas alternativas que se han explicado anteriormente, y todos sus equivalentes.
45

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:
- 5 a) hacer reaccionar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en un reactor en fase de vapor y en presencia de un catalizador de la fluoración y en condiciones suficientes para formar un producto intermedio que comprende 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; y
- b) hacer reaccionar dicho producto intermedio con una disolución cáustica y en condiciones suficientes para deshidroclorar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o para deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, formando un producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,
- en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 50°C a 200°C.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto intermedio comprende 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto intermedio comprende 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el producto intermedio comprende tanto 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha deshidrocloración de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y dicha deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano se llevan a cabo simultáneamente en el mismo reactor.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se lleva a cabo separando en primer lugar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y después deshidroclorando separadamente 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano con dicha disolución cáustica, y deshidrofluorando separadamente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano con dicha disolución cáustica.
- 20 7. Un procedimiento para la fabricación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:
- a) hacer reaccionar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en un reactor en fase de vapor y en presencia de un catalizador de la fluoración y en condiciones suficientes para formar un producto intermedio que comprende 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; y
- 25 b) descomponer térmicamente dicho producto intermedio en condiciones suficientes para deshidroclorar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y/o para deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, formando 1,3,3,3-tetrafluoropropeno;
- en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 50°C a 200°C.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha deshidrocloración de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y dicha deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano se llevan a cabo simultáneamente en el mismo reactor.
10. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la etapa (b) se lleva a cabo separando en primer lugar 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y después deshidroclorando térmicamente de forma separada 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano, y deshidrofluorando térmicamente de forma separada 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en presencia de un catalizador, preferiblemente en el que el catalizador se selecciona de haluros de metales de transición, más preferiblemente se selecciona de FeCl₃, NiCl₂ y CoCl₂.
12. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de 30°C a 400°C, preferiblemente de 50°C a 350°C, y más preferiblemente de 75°C a 300°C.
- 40 13. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 7, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 60°C a 180°C.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 65°C a 150°C.
- 45 15. El procedimiento de la reivindicación 1 o de la reivindicación 7, en el que se deja que 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno entren en contacto con el catalizador de la fluoración durante 0,01 a 240 segundos, preferiblemente de 0,1 a 60 segundos, y más preferiblemente de 0,5 a 20 segundos.

16. El procedimiento de la reivindicación 1 o de la reivindicación 7, en el que el catalizador de la fluoración se selecciona de SbCl_3 y SbCl_5 soportados sobre carbón activado.

17. El procedimiento de la reivindicación 1 o de la reivindicación 7, en el que la relación molar de fluoruro de hidrógeno a 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno está en el intervalo de 1:1 a 30:1, preferiblemente de 2:1 a 30:1, y más preferiblemente de 3:1 a 20:1.

5