

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 377**

51 Int. Cl.:

C01B 7/19 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
C07C 17/358 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2007 E 07253337 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 1900716**

54 Título: **Proceso integrado de fabricación de HFC trans1234ze**

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:

06.03.2013

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU;
TUNG, HSUEH, SUNG;
CHIU, YUON;
CERRI, GUSTAVO y
COTTRELL, STEPHEN, A.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 397 377 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 integrado de fabricación de HFC trans1234ze.

REMISIÓN A UNA SOLICITUD AFÍN

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos Número de Serie 60/839.874, presentada el 24 de agosto de 2006.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 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 del HFO trans-1234ze por deshidrofluoración catalítica inicial de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para producir con ello una mixtura de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno; seguido por recuperación opcional de fluoruro de hidrógeno, isomerización catalítica de cis-1234ze en trans-1234ze, y recuperación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La integración de un reactor de isomerización cargado con un catalizador de isomerización adecuado contribuye a convertir cis-1234ze en su isómero trans, lo que permite aumentar el rendimiento en un solo paso de trans-1234ze.

15 Los clorofluorocarbonos (CFCs) como triclorofluorometano y diclorodifluorometano han sido utilizados como refrigerantes, agentes de soplado y diluyentes para esterilización gaseosa. En los últimos años, se ha registrado una preocupación generalizada de que ciertos clorofluorocarbonos podrían ser perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Como resultado, existe un esfuerzo mundial para utilizar halocarbonos que contengan menos o ningún sustituyente cloro. De acuerdo con ello, la producción de hidrofluorocarbonos, o compuestos que contienen sólo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de interés creciente a fin de proporcionar productos ambientalmente deseables para uso como disolventes, agentes de soplado, refrigerantes, agentes limpiadores, propelentes de aerosoles, medios de transmisión de calor, dieléctricos, composiciones de extinción de incendios y fluidos de trabajo de ciclos de potencia. A este respecto, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-1234ze) es un compuesto que tiene el potencial para ser utilizado como Potencial Cero de Agotamiento del Ozono (ODP) y un refrigerante con Potencial de Calentamiento Global (GWP) bajo, agente de soplado, propelente de aerosoles, disolvente, etc., y también como monómero fluorado.

20 Se conoce en la técnica el modo de producir HFO-1234ze (es decir HidroFluoroOlefina-1234ze). Por ejemplo, la patente U.S. 5.710.352 expone la fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) para formar HCFC-1233zd y una pequeña cantidad de HFO-1234ze. La patente U.S. 5.895.825 expone la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFC-1234ze. La patente U.S. 6.472.573 expone también la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFO-1234ze. La patente U.S. 6.124.510 expone la formación de isómeros cis y trans de HFO-1234ze por la deshidrofluoración de HFC-245fa en presencia de un gas que contiene oxígeno utilizando una base fuerte o un catalizador basado en cromo. La patente europea EP 0939071 describe la formación de HFC-245fa por fluoración de HCC-240fa pasando por un producto de reacción intermedio que es una mixtura azeotrópica de HCFC-1233zd y HFO-1234ze.

30 Se ha determinado que estos procesos conocidos no son económicos en lo que respecta a su rendimiento de producto. Se ha observado también que una cantidad importante de cis-1234ze se genera junto con su isómero trans en estos procesos conocidos. Por tanto, existe necesidad de medios por los cuales pueda aislarse trans-1234ze de mixturas de productos y el cis-1234ze pueda reciclarse por su fluoración a HFC-245fa o, más preferiblemente, convertirse en trans-1234ze. De acuerdo con ello, la presente invención proporciona un proceso integrado para producir trans-1234ze a partir del cual puede obtenerse trans-1234ze muy puro con un rendimiento mayor que el de los procesos de la técnica anterior, y cis-1234ze puede isomerizarse para dar trans-1234ze en contraste con los procesos conocidos. En particular, se ha encontrado ahora que puede formarse trans-1234ze por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en ausencia de un gas que contenga oxígeno a fin de producir una mixtura de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Después de ello, opcionalmente pero de modo preferible, se recupera fluoruro de hidrógeno, se isomeriza catalíticamente cis-1234ze en trans-1234ze, y se recupera finalmente trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Los componentes cis-1234ze y HFC-245fa no convertidos pueden reciclarse luego directamente.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

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

(a) someter a deshidrofluoración 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para producir con ello un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno;

(b) recuperar opcionalmente fluoruro de hidrógeno del resultado del paso (a);

55 (c) isomerizar al menos una porción del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador seleccionado del grupo constituido por óxidos metálicos fluorados en masa o

soportados, fluoruros metálicos en masa o soportados y metales de transición soportados por carbono, y a una temperatura de 25°C a 450°C; y

(d) recuperar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5 El primer paso del proceso implica la conversión catalítica de HFC-245fa por deshidrofluoración de 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 bien conocidas en la técnica. Preferiblemente, la deshidrofluoración de HFC-245fa se realiza en fase vapor, y más preferiblemente en un reactor de lecho fijo en fase vapor. La reacción de deshidrofluoración puede realizarse en cualquier vasija de reacción o reactor adecuada(o), pero dicha vasija o reactor debería estar construida(o) preferiblemente de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno tales como níquel y sus aleaciones, con inclusión de Hastelloy, Inconel, Incoloy, y Monel o vasijas revestidas interiormente con polímeros fluorados. Éstos pueden ser de un solo tubo o de tubos múltiples rellenos con un catalizador de deshidrofluoración que puede ser uno o más de óxidos metálicos fluorados a granel o soportados, haluros metálicos a granel o soportados, y metales de transición soportados por carbono, óxidos metálicos y haluros. Catalizadores adecuados incluyen sin carácter exclusivo óxido crómico fluorado (Cr_2O_3 fluorado), alúmina fluorada (Al_2O_3 fluorado), fluoruros metálicos (v.g. CrF_3 , AlF_3) y metales de transición soportados por carbono (estado de oxidación cero) tales como Fe/C, Co/C, Ni/C, Pd/C. El HFC-245fa se introduce en el reactor sea en forma pura, forma impura, o junto con un diluyente gaseoso inerte opcional tal como nitrógeno, argón, o análogos. En una realización preferida de la invención, el HFC-245fa se pre-vaporiza o se precalienta antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el HFC-245fa se vaporiza dentro del reactor. Las 10 temperaturas de reacción útiles pueden variar desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C. Las temperaturas preferidas pueden oscilar entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 450°C, y temperaturas más preferidas pueden oscilar entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C. La reacción puede realizarse a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. El vacío puede ser desde aproximadamente 5 torr a aproximadamente 760 torr. El tiempo de contacto del HFC-245fa con el catalizador puede 15 variar desde aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos; sin embargo, pueden utilizarse tiempos más largos o más cortos.

En la realización preferida, el flujo de proceso tiene lugar en dirección descendente o ascendente a través de un lecho del catalizador. Puede ser también ventajoso generar periódicamente el catalizador después de uso prolongado mientras se encuentra en el reactor. La regeneración del catalizador puede realizarse por cualquier 20 medio conocido en la técnica, por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas que van desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, con preferencia desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C, durante un tiempo comprendido entre aproximadamente 0,5 horas y aproximadamente 3 días. Esto va seguido por tratamiento con HF a temperaturas que van desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 400°C, con preferencia desde aproximadamente 200°C a 25 aproximadamente 350°C para catalizadores de óxidos metálicos fluorados y fluoruros metálicos o tratamiento con H_2 a temperaturas que van desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, con preferencia desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C para catalizadores de metales de transición soportados por carbono.

En una realización alternativa de la invención, la deshidrofluoración de HFC-245fa puede realizarse también haciéndolo reaccionar con una solución fuertemente cáustica que incluye, pero sin carácter limitante, KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaO a temperatura elevada. En este caso, la concentración de producto cáustico de la solución cáustica es de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 100% en peso, con más preferencia desde 40 aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 90% en peso y de modo muy preferible desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 80% en peso. La reacción puede realizarse a una temperatura que va desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, de modo más preferible desde aproximadamente 40°C a 45 aproximadamente 80°C. Como anteriormente, la reacción puede realizarse a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser desde aproximadamente 5 torr a aproximadamente 760 torr. Adicionalmente, puede utilizarse opcionalmente un disolvente para contribuir a disolver los compuestos orgánicos en la solución cáustica. Este paso opcional puede realizarse utilizando disolventes que son bien conocidos 50 en la técnica para dicho propósito.

Opcionalmente, pero de modo preferible, se recupera luego el fluoruro de hidrógeno del resultado de la reacción de deshidrofluoración. La recuperación de fluoruro de hidrógeno se realiza haciendo pasar la composición resultante de la reacción de deshidrofluoración a través de un extractor de ácido sulfúrico para separar el fluoruro de hidrógeno, sometiendo subsiguientemente a desorción el fluoruro de hidrógeno extraído del ácido sulfúrico, y separando luego 55 por destilación el fluoruro de hidrógeno desorbido. La separación puede realizarse por adición de ácido sulfúrico a la mixtura mientras la mixtura se encuentra en estados líquido o gaseoso. La ratio usual en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno está comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 100:1. Puede comenzarse con una mixtura líquida de los fluorocarbonos y fluoruro de hidrógeno y añadir después ácido sulfúrico a la mixtura.

60 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 100% en función de una curva de temperatura, puede determinarse

la cantidad mínima práctica de ácido sulfúrico. Por ejemplo, a 30°C, se disolverán aproximadamente 34 g de HF en 100 g de ácido sulfúrico 100%. Sin embargo, a 100°C, se disolverán sólo aproximadamente 10 g de HF en el ácido sulfúrico 100%. Preferiblemente, el ácido sulfúrico utilizado en esta invención tiene una pureza de aproximadamente 50% a 100%.

- 5 En la realización preferida, la ratio en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno está comprendida entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 1000:1. De modo más preferible, la ratio en peso está comprendida entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 100:1, y de modo muy preferible desde aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1. Con preferencia, la reacción se realiza a una temperatura que va desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, de modo más preferible desde aproximadamente 0°C a aproximadamente 40°C, y
10 de modo muy preferible desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C. La extracción se realiza usualmente a la presión atmosférica normal; sin embargo, pueden utilizarse condiciones de presión más alta o más baja por los expertos en la técnica. Después de la adición del ácido sulfúrico a la mezcla de fluorocarbonos y HF, se forman rápidamente dos fases. Se forma una fase superior que es rica en los fluorocarbonos y una fase inferior que es rica en HF/ácido sulfúrico. Por el término "rica" se entiende que la fase contiene más de 50% del componente
15 indicado en dicha fase, y preferiblemente más de 80% del componente indicado en dicha fase. La eficiencia de extracción del fluorocarbono puede variar desde aproximadamente 90% a aproximadamente 99%.

- Después de la separación de las fases, se separa la fase superior rica en los fluorocarbonos de la fase inferior rica en el fluoruro de hidrógeno y ácido sulfúrico. Esto puede hacerse por decantación, sifonación, destilación u otros métodos bien conocidos en la técnica. Opcionalmente, puede repetirse la extracción del fluorocarbono por adición de
20 más ácido sulfúrico a la fase inferior separada. Con una ratio en peso de aproximadamente 2,25:1 de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno puede obtenerse una eficiencia de extracción de aproximadamente 92% en un solo paso. Preferiblemente, se separan después el fluoruro de hidrógeno y el ácido sulfúrico. Es posible aprovechar la ventaja de la baja solubilidad de HF en ácido sulfúrico a temperaturas altas para recuperar el HF del ácido sulfúrico. Por ejemplo, a 140°C se disolverán sólo 4 g de HF en ácido sulfúrico 100%. Es posible calentar la solución HF/ácido
25 sulfúrico hasta 250°C para recuperar el HF. El HF y el ácido sulfúrico pueden reciclarse luego. Es decir, el HF puede reciclarse a una reacción precedente para la formación del HFC-245fa y el ácido sulfúrico puede reciclarse para uso en pasos de extracción ulteriores.

- En otra realización de la invención, la recuperación de fluoruro de hidrógeno de la mezcla de fluorocarbono y fluoruro de hidrógeno puede realizarse en una fase gaseosa por un proceso continuo de introducción de una
30 corriente de ácido sulfúrico en una corriente de fluorocarbono y fluoruro de hidrógeno. Esto puede realizarse en una torre estándar de lavado haciendo pasar una corriente de ácido sulfúrico en sentido contrario a una corriente de fluorocarbono y fluoruro de hidrógeno. La extracción con ácido sulfúrico se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 5.895.639.

- Alternativamente, puede recuperarse o separarse HF utilizando lavadores con agua o productos cáusticos, o por contacto con una sal metálica. Cuando se utiliza un extractor con agua, la técnica es similar a la del ácido sulfúrico. Cuando se utiliza una solución cáustica, el HF se separa exactamente del sistema como una sal fluoruro en solución acuosa. Cuando se utiliza sal metálica (v.g. fluoruro de potasio, o fluoruro de sodio), la misma puede utilizarse en estado puro o en asociación con agua. El HF puede recuperarse cuando se utiliza la sal metálica.
35

- A continuación, se isomeriza al menos una porción del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno 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 (v.g., óxidos metálicos fluorados en masa o soportados, fluoruros metálicos en masa o soportados, metales de transición soportados por carbono, etc.) para convertir la mayor parte del cis-1234ze en trans-1234ze. La reacción de isomerización puede realizarse en cualquier vasija de reacción adecuada o reactor, pero éste debería estar construido preferiblemente de materiales que sean resistentes a la corrosión tales como níquel y sus aleaciones, con inclusión de Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel o vasijas revestidas interiormente con fluoropolímeros. Éstas pueden ser de un solo tubo o de tubos múltiples rellenos con un catalizador de isomerización que puede ser un óxido metálico fluorado, fluoruro metálico, o metal de transición soportado por carbono. Catalizadores adecuados incluyen, sin carácter excluyente, óxido crómico fluorado, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, y cobalto soportado por carbono. Temperaturas de reacción útiles pueden variar desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 450°C. Las temperaturas preferidas pueden variar desde aproximadamente 50°C a aproximadamente 350°C, y temperaturas más preferidas pueden variar desde aproximadamente 75°C a aproximadamente 250°C. La reacción puede realizarse a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. El vacío puede ser desde aproximadamente 5 torr a aproximadamente 760 torr. El tiempo de contacto del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con el catalizador puede oscilar desde aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos; sin embargo, pueden utilizarse tiempos más largos o más cortos.
40
45
50
55

- El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno puede recuperarse de la mezcla del producto de reacción constituida por materiales de partida sin reaccionar y sub-productos, con inclusión de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y cualesquiera subproductos y/o materiales de partida por cualquier medio conocido en la técnica, tal como por extracción y preferiblemente destilación. La mezcla de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno no convertido, HF-245fa sin reaccionar y cualesquiera subproductos se hace pasar a través de una columna de
60

destilación. Por ejemplo, la destilación puede realizarse preferiblemente en una columna estándar de destilación a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. Preferiblemente, la presión es menor que aproximadamente 300 psig (2068,4 kPa), más preferiblemente menor que aproximadamente 150 psig (1034,2 kPa), y muy preferiblemente menor que 100 psig (689,5 kPa). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de la operación de 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; el HFC-245fa tiene un punto de ebullición de aproximadamente 15°C. El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno puede recuperarse como destilado haciendo funcionar la columna de destilación a una temperatura comprendida entre aproximadamente -10°C y aproximadamente 90°C, con preferencia entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 80°C. Pueden utilizarse columnas de destilación simples o múltiples. La porción de destilado incluye sustancialmente la totalidad del trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La corriente de colas de la destilación incluye cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-245fa, una pequeña cantidad de HF sin recuperar y asimismo cualesquiera otras impurezas. Opcionalmente, las cantidades residuales de HF/HCl presentes en el destilado de colas se separan haciéndolas pasar a través de un lavador agua/solución cáustica, y a continuación por una columna de secado con ácido sulfúrico. La corriente de colas se destila luego adicionalmente utilizando otra columna de destilación. La mezcla de cis-1234ze y HFC-245fa se recupera como destilado, que se recicla luego nuevamente al reactor de deshidrofluoración de HFC-245fa.

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

Alternativa 1:

- (1) Reacción combinada de la deshidrofluoración de HFC-245fa e isomerización de cis-1234ze en una sola vasija de reacción.
- (2) Recuperación opcional de HF.
- (3) Aislamiento de trans-1234ze. Opcionalmente, la mezcla restante se recicla de nuevo al paso 1.

Alternativa 2:

- (1) Deshidrofluoración catalítica de HFC-245fa para dar una composición que comprende trans/cis-1234ze.
- (2) Recuperación opcional de HF.
- (3) Aislamiento de trans-1234ze en donde la corriente de salida de (2) se alimenta a una columna de destilación. El producto, trans-1234ze, se aísla como destilado del resto de la mezcla, es decir cis-1234ze, el HFC-245fa sin reaccionar y otros subproductos menores. Las cantidades residuales de HF/HCl presentes en el destilado se separan, efectuándose a continuación un paso de secado. La corriente de colas de la destilación de (3) se divide en dos corrientes y se alimenta a los pasos (4) y (1), respectivamente. De modo opcional, se realiza una destilación ulterior utilizando otra columna de destilación después del paso (3). En esta columna de destilación, la mezcla de cis-1234ze y HFC-245fa se recupera como destilado, el cual se alimenta subsiguientemente al paso (4). La corriente de colas de esta segunda columna de destilación se recicla de nuevo al paso (1).
- (4) Isomerización catalítica de cis-1234ze.

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

Alternativa 3:

- (1) Deshidrofluoración catalítica de 245fa para dar trans/cis-1234ze.
- (2) Recuperación opcional de HF.
- (3) Aislamiento de trans-1234ze.
- (4) Isomerización catalítica de cis-1234ze en donde la mezcla que comprende cis-1234ze y 245fa procedente del paso (3) se alimenta a un reactor de isomerización que contiene un catalizador de isomerización adecuado para convertir la mayor parte del cis-1234ze en trans-1234ze.
- (5) Aislamiento de trans-1234ze en donde el efluente del paso (4) se alimenta a una columna de destilación. El producto, trans-1234ze, se aísla como destilado del resto de la mezcla, es decir cis-1234ze, el 245fa que no ha reaccionado y otros subproductos menores. La corriente de colas de la destilación de (5) se recicla de nuevo al paso (1).

Los ejemplos no limitantes que siguen sirven para ilustrar la invención.

EJEMPLO 1

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores seleccionados

- 5 Se utilizaron tres clases diferentes de catalizadores, a saber, óxido metálico fluorado, fluoruro(s) metálico(s), y metal soportado, para deshidrofluoración de 245fa en el Ejemplo 1. En cada caso, se utilizaron 20 cc de catalizador. Se hizo fluir una alimentación de 100% 245fa sobre el catalizador a una velocidad de 12 g/h. Como se muestra en la Tabla 1, todos los catalizadores enumerados en la Tabla 1 exhibían una actividad alta (> 80% de conversión de 245fa) y una selectividad alta para cis/trans-1234ze (> 90%) durante la deshidrofluoración de 245.

TABLA 1

10 Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre diversos catalizadores

Catalizador	Temp °C	Conversión de HFC-245fa (%)	Selectividad para trans-1234ze %	Selectividad para cis-1234ze %	Selectividad para otros* %	trans-1234ze lbs/hr/ft ³ (kg/h/m ³)
Cr ₂ O ₃ Fluorado	350	96,0	80,6	18,0	1,4	26,0 (416,52)
AlF ₃	350	96,8	80,4	16,3	3,3	26,2 (419,72)
10%MgF ₂ -90%AlF ₃	350	98,3	78,6	17,5	4,0	26,0 (416,52)
0,5 %p Fe/AC	525	80,0	67,8	23,4	8,8	18,2 (291,56)

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

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

EJEMPLO 2

15 Isomerización de cis-1234ze sobre catalizadores seleccionados

- Se utilizaron tres clases diferentes de catalizadores, a saber, óxido metálico fluorado, fluoruro(s) metálico(s), y metal soportado, para isomerización de cis-1234ze en el Ejemplo 2. En cada caso, se utilizaron 20 cc de catalizador. Una mezcla de 85,3% cis-1234ze/14,7% 245fa se hizo fluir sobre el catalizador a una velocidad de 12 g/h. Para un catalizador especificado, se seleccionó cuidadosamente una temperatura de reacción adecuada de tal modo que no se produjera prácticamente reacción de deshidrofluoración alguna al HFC-245fa incluido en la alimentación. Como se muestra en la Tabla 2, todos los catalizadores excepto 0,5% p de Co/AC enumerados en la Tabla 2 proporcionaban una actividad alta (> 80% de conversión de cis-1234ze) y una selectividad alta para trans-1234ze (> 95%) durante la isomerización de cis-1234ze. El catalizador de 0,5% p Co/AC exhibía una actividad moderada (45% de conversión de cis-1234ze) y una actividad alta para trans-1234ze (aproximadamente 98%).

25

Tabla 2

Isomerización de cis-1234ze sobre diversos catalizadores

Catalizador	Temp. de reacción (°C)	Conversión, % cis-1234ze	Selectividad, % trans-1234ze
Cr ₂ O ₃ fluorado	100	91,0	100,0
AlF ₃	200	85,2	99,3
0,5 %p Co/AC	350	45,0	98,2

Condiciones de reacción: 20 cc catalizador, 12 g/h 85,3% cis-1234ze/14,7% 245fa, 1 atm.

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

5 En este ejemplo, la corriente de producto del reactor 1 en el cual se realizó la reacción de deshidrofluoración de 245fa sobre un catalizador de Cr₂O₃ fluorado a 350°C se introdujo en el reactor 2 que estaba cargado también con un catalizador de Cr₂O₃ fluorado para realizar la reacción de isomerización de cis-1234ze a 100 ó 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 era ligeramente mayor en el gas de salida del reactor 2 que la existente en el gas de salida del reactor 1, mientras que el porcentaje en moles de cis-1234ze era ligeramente inferior y el porcentaje en moles de 245fa era aproximadamente igual. Como resultado, la ratio en moles de trans-1234ze a cis-1234zw se incrementaba ligeramente (v.g., desde 3,96 a 4,36 después de 1 h en operación) después de la reacción de isomerización, lo que indicaba que una pequeña cantidad de cis-1234 se convertía en trans-1234ze por isomerización en el reactor 2. A 200°C, los porcentajes molares tanto de trans-1234ze como de cis-1234ze eran significativamente menores en el gas de salida del reactor 2 que los existentes en el gas de salida del reactor 1, mientras que el porcentaje en moles de 245fa era significativamente mayor. Esto indica la existencia de una reacción de hidrofluoración entre c/t-1234ze y HF. Estos resultados sugieren que el HF se elimina preferiblemente de la mixtura antes de la alimentación al reactor de isomerización a fin de evitar la hidrofluoración de trans/cis-1234ze a 245fa y aumentar la conversión de cis-1234ze en trans-1234ze.

TABLA 3

Las composiciones de los gases de salida de los dos reactores

t (h)	Rx1					Rx2						
	Temp. (°C)	Ratio trans/cis	Mol, %			Temp. (°C)	Ratio trans/cis	Mol, %				
			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

Se utilizaron dos clases diferentes de catalizadores, a saber, óxido metálico fluorado y fluoruro metálico, para la reacción combinada en el Ejemplo 4. En cada caso, se utilizaron 20 cc de catalizador. Una mezcla de 8,2% de cis-1234ze/91,8% de HFC-245fa se hizo fluir sobre el catalizador a una velocidad de 12 g/h. Para un catalizador especificado, se seleccionó cuidadosamente una temperatura de reacción adecuada de tal modo que pudieran tener lugar al mismo tiempo la deshidrofluoración de HFC-245fa y la isomerización de cis-1234ze. La conversión de HFC-245fa y la selectividad de trans-1234ze durante la reacción combinada se calcularon suponiendo que cis-1234ze se mantiene inalterado antes y después de la reacción. Como se muestra en la Tabla 4, la selectividad nominal para trans-1234ze era aproximadamente 94%, lo cual era mucho mayor que el valor correspondiente en la reacción de deshidrofluoración de HFC-245fa. Este resultado indica la existencia de isomerización de cis-1234ze a trans-1234ze durante la reacción combinada con la mezcla cis-1234ze/HFC-245fa como alimentación. Este ejemplo demostró que, a la temperatura óptima de operación, 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 HFC-245fa, %	Selectividad trans-1234ze, %	trans-1234ze lbs/hr/ft ³ (kg/h/m ³)
Cr ₂ O ₃ Fluorado	250	77,5	93,5	22,5 (360,45)
AlF ₃	250	81,7	94,2	23,9 (382,88)

Condiciones de reacción: 20 cc catalizador, 12 g/h, 8,2% cis-1234ze/91,8% HFC-245fa, 1 atm.

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:
- (a) someter a deshidrofluoración 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para producir con ello un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno;
- 5 (b) recuperar opcionalmente fluoruro de hidrógeno del resultado del paso (a);
- (c) isomerizar al menos una porción del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de un catalizador seleccionado del grupo constituido por óxidos metálicos fluorados en masa o soportados, fluoruros metálicos en masa o soportados y metales de transición soportados por carbono, y a una temperatura de 25°C a 450°C; y
- 10 (d) recuperar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente el paso subsiguiente de recuperar cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, o una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano después del paso (d), y reciclar cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano al paso (a) o a los pasos (a) y (c).
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1, en donde se realiza el paso (b).
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde los pasos (a) y (c) se realizan independientemente.
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde los pasos (a) y (c) se combinan y se realizan como un solo paso de proceso.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (d) se realiza después del paso (c).
- 20 7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (d) se realiza después del paso (a) pero antes del paso (c).
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (d) se realiza después del paso (a) pero antes del paso (c), y a continuación se repite el paso (d) después del paso (c).
9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (d) se realiza por destilación del resultado del paso (c) y recuperación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno como destilado y un residuo que comprende uno o más de fluoruro de hidrógeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 25 10. El proceso de la reivindicación 9 que comprende adicionalmente el paso subsiguiente de separar fluoruro de hidrógeno del residuo.
11. El proceso de la reivindicación 9, que comprende adicionalmente el paso subsiguiente de recuperar al menos uno de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano del residuo y reciclar al menos uno de los cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano recuperados al paso (a).
- 30