

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 482**

51 Int. Cl.:

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10732114 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2379475**

54 Título: **Isomerización de 1,1,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

16.01.2009 US 145333 P

13.01.2010 US 686857

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

01.07.2015

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)

101 Columbia Road

Morristown, NJ 07962, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU;

POKROVSKI, KONSTANTIN, A.;

TUNG, HSUEH SUNG y

VAN DER PUY, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 539 482 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

Isomerización de 1,1,3,3-tetrafluoropropeno.

Antecedentes

Campo de invención

- 5 Esta invención se refiere a métodos para producir compuestos hidrofluorocarbonados. Más específicamente, esta invención se refiere a isomerización de hidrofluoroalquenos.

Descripción de la técnica anterior

En la actualidad, se realiza un esfuerzo a nivel mundial para desarrollar hidrofluorocarbonos (los HFC) o compuestos que contienen sólo carbono, hidrógeno y flúor, para aplicaciones como refrigerantes, agentes sopladores, disolventes y diluyentes para esterilización gaseosa. A diferencia de los clorofluorocarbonos (los CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (los HCFC), ambos de los cuales dañan potencialmente la capa de ozono terrestre, los HFC no contienen cloros y así no representan una amenaza para la capa de ozono. Con respecto a esto, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-1234ze) es un compuesto que presenta el potencial de ser usado como un refrigerante, agente soplador, propelente de aerosol, disolvente, etc., de Potencial de Reducción del Ozono cero (ODP, por sus siglas en inglés) y uno de Potencial de Calentamiento Global bajo (GWP, por sus siglas en inglés) y también como un monómero fluorado.

Se conocen métodos para producir HFO-1234ze. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. N° 5.710.352 explica la fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) para formar HCFO-1233zd y una pequeña cantidad de HFO-1234ze. La Patente de EE.UU. N° 5.895.825 explica la fluoración de HCFO-1233zd para formar HFO-1234ze. La Patente de EE.UU. N° 6.472.573 también explica la fluoración de HCFO-1233zd para formar HFO-1234ze. La Patente de EE.UU. 6.124.510 explica la formación de isómeros *cis* y *trans* de HFO-1234ze por la deshidrofluoración de HFC-245fa usando una base fuerte o un catalizador a base de cromo en presencia de un gas que contiene oxígeno. La Patente de EE.UU. 7.563.936, explica la isomerización de *cis*-1234ze a *trans*-1234ze por catalizadores de isomerización seleccionados juiciosamente. La Patente de EE.UU. 7.485.760, describe además un procedimiento integrado para producir trans-1234ze a partir de 245fa, que comprende: (a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para producir de ese modo un resultado que comprende *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno; (b) opcionalmente recuperar fluoruro de hidrógeno a partir del resultado de la etapa (a); (c) isomerizar al menos una porción del *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y (d) recuperar *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En una realización preferida de esa descripción, la deshidrofluoración de 245fa e isomerización de *cis*-1234ze se combinan en un recipiente del reactor y después de que se recupera HF se aísla trans-1234ze como producto purificado del destilado de cabeza de una columna de destilación y la mezcla de 245fa y *cis*-1234ze no convertido recogida como hidrocarburos pesados en el evaporador se recicla de vuelta al reactor. La patente de EE.UU. 2008051611 y la patente internacional WO 2008147835 describen ambas la preparación de HFO-1234ze vía deshidrofluoración de pentafluoropropano y/o vía isomerización *cis*/*trans* de *cis*-1234ze.

Sumario de la invención

Los solicitantes han descubierto que también se generan pequeñas cantidades de 1,1,3,3-tetrafluoropropeno (1234zc) durante la deshidrofluoración de 245fa y quedan en los hidrocarburos pesados. Cuando se acumula 1234zc en ciertas cantidades, llega a ser difícil retirarlo por métodos de destilación tradicionales. Debido a su desconocida toxicidad y acumulación en los hidrocarburos pesados sin una salida, se tiene que retirar 1234zc del sistema de reacción. Los solicitantes han llegado a apreciar la necesidad de medios por los cuales se pueda retirar 1234zc con pérdida mínima de rendimiento de producto y han desarrollado procedimientos para convertir 1234zc en productos útiles (por ej., 1234ze y 245fa) por isomerización y/o fluoración de maneras eficaces y de coste eficaz. La presente invención trata ventajosamente el 1234zc generado como subproducto en el procedimiento de fabricación de *trans*-1234ze convirtiendo el 1234zc en al menos uno de 1234ze y/o 245fa.

De acuerdo con esto, un aspecto de la presente invención proporciona un método para isomerizar un compuesto que comprende poner en contacto una composición que comprende 1,1,3,3-tetrafluoropropeno con al menos un catalizador de isomerización seleccionado del grupo que consiste en: haluros de metal, óxidos de metal halogenados y metales de valencia cero o aleaciones de metal, en el que dicha puesta en contacto tiene lugar a una temperatura de reacción suficiente para isomerizar al menos una porción de dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para producir *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: (a) hace reaccionar un agente reaccionante hidrofluorocarbonado en un primer reactor en condiciones eficaces para producir corriente de producto que comprenda *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido; (b) opcionalmente retirar dicho fluoruro de hidrógeno generado de dicha corriente de producto; (c) destilar dicha corriente de producto para producir una corriente de producto purificado que comprenda dicho *trans*-

1,3,3,3-tetrafluoropropeno y una segunda corriente que comprenda dicho *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y dicho agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido; (d) poner en contacto dicha segunda corriente con al menos un catalizador de isomerización seleccionado del grupo que consiste en: haluros de metal, óxidos de metal halogenados y metales de valencia cero o aleaciones de metal, en el que dicha
5 puesta en contacto tiene lugar a una temperatura de reacción suficiente para isomerizar al menos una porción de dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno isomerizado y opcionalmente (e) reciclar dicho 1,3,3,3-tetrafluoropropeno isomerizado a dicho primer reactor.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para producir un compuesto fluorado que comprende hacer reaccionar una composición que comprende 1,1,3,3-tetrafluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en presencia
10 de al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en: haluros de metal y óxidos de metal halogenados, en el que dicha puesta en contacto tiene lugar a una temperatura de reacción suficiente para convertir al menos una porción de dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno en un producto de reacción que comprende al menos uno de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

En otro aspecto más de la invención, se proporciona un método para producir *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende: (a) hacer reaccionar un agente reaccionante hidrofluorocarbonado en un primer reactor en condiciones
15 eficaces para producir corriente de producto que comprenda: *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido; (b) opcionalmente retirar dicho fluoruro de hidrógeno generado de dicha corriente de producto; (c) destilar dicha corriente de producto para producir una corriente de producto purificada que comprenda dicho *trans*-
20 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y una segunda corriente que comprenda dicho *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y dicho agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido y (d) poner en contacto dicha segunda corriente con HF en presencia de al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en haluros de metal y óxidos de metal halogenados, en el que dicha puesta en contacto tiene lugar a una temperatura
25 de reacción suficiente para convertir al menos una porción de dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno en un producto reciclado que comprenda al menos uno de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una representación esquemática de un procedimiento para convertir 245fa en 1234ze según una realización preferida de la invención, en el que se isomeriza un subproducto de 1234zc antes de ser reciclado a un reactor de deshidrofluoración.

La FIG. 2 es una representación esquemática de un procedimiento para convertir 245fa en 1234ze según una realización preferida de la invención, en el que se isomeriza y/o se flura un subproducto de 1234zc en presencia de HF antes de ser reciclado a un reactor de deshidrofluoración.

La FIG. 3 es una representación esquemática de un procedimiento para convertir 245fa en 1234ze según una realización preferida de la invención, en el que se isomeriza y/o se flura un subproducto de 1234zc después de ser
35 reciclado a un reactor de deshidrofluoración.

Descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención.

La presente invención describe métodos para isomerizar 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y métodos para tratar 1,1,3,3-tetrafluoropropeno en un procedimiento de preparación de *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En una realización preferida, se convierte 1234zc en *trans/cis*-1234ze con la ayuda de un catalizador en ausencia de HF en un reactor de isomerización separado. En otra realización preferida, se convierte 1234zc en 1234ze y/o 245fa con la ayuda de un catalizador en presencia de HF en un reactor separado o, más preferiblemente, en el mismo reactor de deshidrofluoración de 245fa.

A. Isomerización de 1234zc en ausencia de HF.

Con referencia a la Figura 1, se muestra un método para producir *trans*-1234ze a partir de 245fa según la presente invención. Aquí, el método implica un bucle de recirculación en el que se recoge subproducto de 1234zc, junto con 245fa no reaccionado, *cis*-1234ze como hidrocarburos pesados en un evaporador de una columna de destilación y se alimenta después a un reactor de isomerización (Reactor 2) donde se convierte el 1234zc en *trans/cis*-1234ze con la ayuda de un catalizador de isomerización y en ausencia de HF antes de ser reciclado de vuelta al reactor de deshidrofluoración de 245fa (Reactor 1), preferiblemente un reactor de fase vapor. Se describen tres clases de catalizadores para esta reacción de isomerización de 1234zc como sigue:
45
50

La primera clase de catalizadores de isomerización es: haluros de metal, preferiblemente haluros de metal mono-, bi-, tri- y tetra-valente y sus mezclas/combinaciones, más preferiblemente haluros de metal bi-, tri- y tetra-valente y sus mezclas/combinaciones y lo más preferiblemente haluros de metal tri- y tetra-valente y sus mezclas/combinaciones. Los metales de componentes incluyen, pero no se limitan a, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los halógenos de componentes incluyen, pero no se limitan a, F^- , Cl^- , Br^- y I^- . El catalizador puede ser soportado o no soportado.
55

La segunda clase de catalizadores es: óxidos de metal halogenados, preferiblemente óxidos de metal mono-, bi-, tri- y tetra-valente halogenados y sus mezclas/combinaciones, más preferiblemente óxidos de metal bi-, tri- y tetra-valente halogenados y sus mezclas/combinaciones y lo más preferiblemente óxidos de metal tri- y tetra-valente halogenados y sus mezclas/combinaciones. Los metales de componentes incluyen, pero no se limitan a, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, en particular los que emplean HF, F_2 , HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 , HI e I_2 como la fuente de halogenación. El catalizador puede ser soportado o no soportado.

La tercera clase de catalizadores es neutra, es decir, valencia cero, metales, aleaciones de metal y sus mezclas. Los metales útiles incluyen, pero no se limitan a, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn y combinaciones de lo anterior como aleaciones o mezclas. El catalizador puede ser soportado o no soportado.

La reacción isomerización se lleva a cabo preferiblemente en una fase gaseosa. En realizaciones menos preferidas, es posible llevar a cabo dicha reacción en una fase líquida.

Los niveles deseables de conversión de 1234zc y selectividad de 1234ze pueden verse influenciados por parámetros de operación, incluyendo las condiciones tales como temperatura de reacción, presión y tiempo de permanencia. La reacción se llevará a cabo en condiciones suficientes para efectuar la isomerización de 1234zc. La selectividad para la reacción de isomerización a 1234ze con los catalizadores preferidos es aproximadamente 50% o más, más preferiblemente aproximadamente 70% o más y lo más preferiblemente aproximadamente 95% o más. La conversión de 1234zc es preferiblemente aproximadamente 10% o más, más preferiblemente aproximadamente 50% o más y lo más preferiblemente aproximadamente 95% o más.

La isomerización se puede llevar a cabo a una temperatura suficiente para conseguir el nivel de conversión deseado. Temperatura de reacción se refiere a la temperatura promedio en el lecho catalítico. La temperatura de la reacción oscila preferiblemente de 50 °C a 400 °C, más preferiblemente de 100 °C a 350 °C y lo más preferiblemente de 120 °C a 300 °C.

La isomerización se puede llevar a cabo por un amplio intervalo de presiones, ya que la presión no es una condición de reacción crítica en particular. La presión del reactor puede ser superatmosférica, atmosférica o a vacío. En realizaciones preferidas sin embargo, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión que oscilan de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 MPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 20 atm) y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6 MPa (aproximadamente 2 a aproximadamente 6 atm).

La isomerización se puede llevar a cabo por un amplio intervalo de tiempos de permanencia, ya que el tiempo de permanencia no es una condición de reacción crítica en particular. En realizaciones preferidas sin embargo, el tiempo de permanencia puede oscilar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 600 segundos y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 segundos.

B. Isomerización y/o fluoración de 1234zc en presencia de HF.

Con referencia a la Figura 2, la mezcla de 245fa, cis-1234ze y 1234zc se recoge como hidrocarburos pesados en un evaporador de la columna de destilación y se alimenta de manera conjunta junto con HF a un reactor separado (Reactor 2) para convertir 1234zc en 1234ze y/o 245fa con la ayuda de un catalizador antes de ser reciclado de vuelta al reactor de deshidrofluoración de 245fa (Reactor 1). Aquí, se recicla un derivado de dicha corriente de las colas al Reactor 1. La Figura 3 muestra otra realización, que es más preferida, en la que la mezcla de 245fa, cis-1234ze y 1234zc se recicla directamente de vuelta al reactor de deshidrofluoración de 245fa, en que se convierte 1234zc en 1234ze y/o 245fa por reacción con HF (que se genera de deshidrofluoración de 245fa en este caso) con la ayuda de un catalizador. En este caso, la conversión de 1234zc a cualquiera de 245fa o 1234ze se realiza en las mismas condiciones o en condiciones similares (catalizador, temperatura, presión y tiempo de permanencia) como las usadas en la conversión de 245fa en 1234ze. En general, estos parámetros de reacción están dentro de los intervalos citados para las realizaciones usando la Fig. 1 o la Fig. 2.

Se describen dos clases de catalizadores para esta reacción de isomerización de 1234zc como sigue:

La primera clase de catalizadores es: haluros de metal, preferiblemente haluros de metal mono-, bi-, tri- y tetra-valente y sus mezclas/combinaciones, más preferiblemente haluros de metal bi-, tri- y tetra-valente y sus mezclas/combinaciones y lo más preferiblemente haluros de metal tri- y tetra-valente y sus mezclas/combinaciones. Los metales de componentes incluyen, pero no se limitan a, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los halógenos de componentes incluyen, pero no se limitan a, F^- , Cl^- , Br^- y I^- . El catalizador puede ser soportado o no soportado.

La segunda clase de catalizadores es: óxidos de metal halogenados, preferiblemente óxidos de metal mono-, bi-, tri- y tetra-valente halogenados y sus mezclas/combinaciones, más preferiblemente óxidos de metal bi-, tri- y tetra-valente halogenados y sus mezclas/combinaciones y lo más preferiblemente óxidos de metal tri- y tetra-valente halogenados y sus mezclas/combinaciones. Los metales de componentes incluyen, pero no se limitan a, Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir

cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, en particular los que emplean HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂, HI y I₂ como la fuente de halogenación. El catalizador puede ser soportado o no soportado.

La reacción de isomerización y/o fluoración se lleva a cabo preferiblemente en una fase gaseosa. En realizaciones menos preferidas, es posible llevar a cabo dicha reacción en una fase líquida.

- 5 Los niveles deseables de conversión de 1234zc y selectividad de 1234ze y/o 245fa se pueden ver influenciados por los parámetros de operación, incluyendo condiciones tales como temperatura de reacción, composición de la alimentación, presión y tiempo de permanencia. La reacción se llevará a cabo en condiciones suficientes para efectuar la isomerización y/o fluoración de 1234zc. La selectividad para la reacción de isomerización y/o fluoración para 1234ze y/o 245fa con los catalizadores preferidos es aproximadamente 50% o más, más preferiblemente aproximadamente 70% o más y lo más preferiblemente aproximadamente 95% o más. La conversión de 1234zc es preferiblemente aproximadamente 10% o más, más preferiblemente aproximadamente 50% o más y lo más preferiblemente aproximadamente 95% o más.

- 15 La isomerización y/o fluoración se puede llevar a cabo a una temperatura suficiente para conseguir el nivel de conversión deseado. La temperatura de reacción se refiere a la temperatura promedio en el lecho catalítico. La temperatura de reacción oscila preferiblemente de 100 °C a 500 °C, más preferiblemente de 200 °C a 400 °C y lo más preferiblemente de 250 °C a 300 °C. La relación de 1234zc a HF en la alimentación oscila preferiblemente de 1:0,1 a 1:10.000, más preferiblemente de 1:1 a 1:2.000 y lo más preferiblemente de 1:10 a 1:1.500.

- 20 La isomerización y/o fluoración se puede llevar a cabo por un amplio intervalo de presiones, ya que la presión no es una condición de reacción crítica en particular. La presión del reactor puede ser superatmosférica, atmosférica o a vacío. En realizaciones preferidas sin embargo, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión que oscilan de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 MPa (aproximadamente 1 a aproximadamente 20 atm) y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6 MPa (aproximadamente 2 a aproximadamente 6 atm).

- 25 La isomerización y/o fluoración se puede llevar a cabo por un amplio intervalo de tiempos de permanencia, ya que el tiempo de permanencia no es una condición de reacción crítica en particular. En realizaciones preferidas sin embargo, el tiempo de permanencia puede oscilar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 600 segundos y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 segundos.

Ejemplos

- 30 Los siguientes ejemplos sirven para demostrar que se puede convertir 1234zc en 1234ze y/o 245fa por el procedimiento descrito en la presente invención.

Ejemplo 1: Isomerización de 1234zc en ausencia de HF sobre catalizador de Cr₂O₃ fluorado.

- 35 Se cargó un reactor tubular Monel (DE 1,9 cm (0,75") x DI 1,6 cm (0,625") x L 58 cm (23,0")) con 20 ml de gránulos de catalizador. Se calentó el reactor mediante un horno tubular de separación de 30,5 cm (12"). Se usó un termopar de múltiples puntos, insertado a través del lecho catalítico, para medir la temperatura del lecho catalítico. Se hizo pasar una mezcla de trans-1234ze, 1234zc, cis-1234ze y 245fa por este catalizador a una velocidad de 12 g/h. Se condujo la reacción bajo 101,3 kPa (0,0 psig) y a una temperatura que fue suficientemente baja para asegurar que no tuviera lugar reacción para 245fa incluido en la alimentación. Se analizó el efluente mediante una GC on-line para determinar la conversión de 1234zc y la selectividad de 1234ze.

- 40 El catalizador usado en el Ejemplo 1 fue catalizador de Cr₂O₃ fluorado. Como se muestra en la Tabla 1, a tanto 100 °C como 150 °C, comparado con composiciones de alimentación, las concentraciones de tanto *trans*-1234ze como cis-1234ze en corriente de producto se aumentaron mientras que la concentración de 1234zc se disminuyó de acuerdo con esto y la concentración de 245fa permaneció casi invariable, indicando la existencia de isomerización de 1234zc a 1234ze. La conversión de 1234zc a 100 y 150 °C fue 58,39 y 100,00%, respectivamente, y la selectividad para 1234ze fue 100,00% para las dos temperaturas. Estos resultados indican que el catalizador de cromita fluorado no sólo es activo sino que también es selectivo para la isomerización de 1234zc a 1234ze en ausencia de HF.

Ejemplo 2: Isomerización/fluoración de 1234zc en presencia de HF sobre catalizador de Cr₂O₃ fluorado.

- 50 Se cargó un reactor tubular Monel (DI 5 cm (2") x L 91 cm (36")) con 760 ml de gránulos de catalizador. Se calentó el reactor mediante un horno de baño de arena. Se usó un termopar de múltiples puntos, insertado a través del lecho catalítico, para medir las temperaturas del lecho catalítico. Se hizo pasar una mezcla de trans-1234ze, 1234zc, cis-1234ze y 245fa por este catalizador a una velocidad de 0,8 kg/h (1,8 lb/h). Se condujo la reacción bajo 137,2 kPa (5,2 psig) y a 250-280 °C, que fue suficientemente alta para deshidrofluoración de 245fa para producir 1234ze y HF. Se analizaron tanto la alimentación como el efluente por GC para determinar las concentraciones de 1234zc a la entrada y a la salida del reactor.

- 55 El catalizador usado en el Ejemplo 2 fue catalizador de Cr₂O₃ fluorado. Como se muestra en la Tabla 2, a 250-

280°C, la concentración de 1234zc fue, de promedio, 33% menor a la salida del reactor que a la entrada del reactor, que indica la existencia de isomerización de 1234zc a 1234ze y/o fluoración de 1234zc a 245fa por reacción con HF (que se genera a partir de la deshidrofluoración de 245fa). Estos resultados indican que es factible mantener 1234zc dentro del bucle de recirculación y evitar la acumulación de 1234ze en la corriente de reciclado.

Tabla 1: Isomerización de 1234zc en ausencia de HF sobre catalizador de cromia fluorado.

Composición alimentación					Temp. (°C)	Composición alimentación					1234zc		1234ze					
%						%												
						t-1234ze					1234zc		c-1234ze		245fa		otros	
t-1234ze	1234zc	c-1234ze	245fa	otros		81,82	0,84	14,68	2,63	0,03	58,39	100,00						
81,22	2,02	14,00	2,68	0,06	100													
81,22	2,02	14,00	2,68	0,06	150	82,62	0,00	14,64	2,69	0,05	100,00	100,00						

Tabla 2: Isomerización/fluoración de 1234zc en presencia de HF sobre catalizador de cromia fluorado.

Tiempo h	Composición alimentación						Composición alimentación					
	ppm	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	%	%	ppm	ppm
	t-1234ze	1234zc	c-1234ze	245fa	otros	t-1234ze	1234zc	c-1234ze	245fa	otros	1234zc	1234ze
0,7	972	489	34,16	65,55	1383	63,86	394	12,87	23,05	1342		
2,7	893	504	34,34	65,38	1419	60,53	324	11,97	27,30	1311		
4,7	479	452	33,42	66,36	1316	58,72	296	11,47	29,61	1412		
6,7	686	525	34,53	65,21	1439	58,34	295	11,39	30,07	1376		
8,7	432	430	33,47	66,30	1461	58,04	289	11,32	30,46	1363		
10,7	382	419	32,81	66,96	1508	57,84	291	11,29	30,67	1453		
12,7	741	468	34,3	65,38	1951	58,12	290	11,33	30,35	1504		
14,7	500	397	33,64	66,10	1635	58,49	296	11,52	29,78	1623		
16,7	440	430	33,52	66,23	1648	58,24	292	11,40	30,14	1668		
18,7	691	447	33,79	65,92	1770	58,23	293	11,39	30,14	1706		
20,7	971	463	33,96	65,71	1878	58,10	294	11,38	30,29	1741		

REIVINDICACIONES

1. Un método para isomerizar un compuesto que comprende:

poner en contacto una composición que comprende 1,1,3,3- tetrafluoropropeno con al menos un catalizador de isomerización seleccionado del grupo que consiste en: haluros de metal, óxidos de metal halogenados y metales de valencia cero o aleaciones de metales, en el que dicha puesta en contacto tiene lugar a una temperatura de reacción de desde 50 a 400°C de manera que al menos una porción de dicho 1,1,3,3- tetrafluoropropeno se isomeriza a 1,3,3,3- tetrafluoropropeno.

2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho 1,3,3,3-tetrafluoropropeno es una mezcla de *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y *trans*- 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

3. El método según la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende además *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano previamente a dicha puesta en contacto.

4. El método según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción es de 100 a 300°C.

5. Un método para producir *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

hacer reaccionar un hidrofluorocarbono en un primer reactor en condiciones eficaces para producir corriente de producto que comprenda *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, *cis*- 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,3,3-tetrafluoropropeno, fluoruro de hidrógeno y agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido;

opcionalmente retirar dicho fluoruro de hidrógeno generado de dicha corriente de producto;

destilar dicha corriente de producto para producir una corriente de producto purificado que comprenda dicho *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y una segunda corriente que comprenda dicho *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y dicho agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido;

someter dicha segunda corriente a un método de isomerización como se define en la reivindicación 1 o la reivindicación 4 y

opcionalmente recircular dicho 1,3,3,3-tetrafluoropropeno a dicho primer reactor.

6. El método según la reivindicación 5, en el que dicho hidrofluorocarbono comprende 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

7. Un método para producir un compuesto fluorado que comprende:

hacer reaccionar una composición que comprende 1,1,3,3-tetrafluoropropeno en presencia de fluoruro de hidrógeno y al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en: haluros de metal y óxidos de metal halogenados, en el que dicha reacción tiene lugar a una temperatura de reacción de desde 100 a 500°C de manera que al menos una porción de dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno se convierte en un producto de reacción que comprende al menos uno de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

8. El método según la reivindicación 7, en el que dicho producto de reacción comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

9. El método según la reivindicación 7, en el que dicho producto de reacción comprende 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

10. El método según la reivindicación 7, en el que dicha reacción comprende formar una mezcla de reacción que comprende 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno en una relación de 1,1,3,3-tetrafluoropropeno:fluoruro de hidrógeno de 1:10 a 1:1.500.

11. El método según la reivindicación 7, en el que la temperatura de reacción es de 250 a 400°C.

12. Un método para producir *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

deshidrofluorar un agente reaccionante hidrofluorocarbonado en un primer reactor en condiciones eficaces para producir corriente de producto de reacción que comprenda *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, 1,1,3,3-tetrafluoropropeno, fluoruro de hidrógeno y agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido;

opcionalmente retirar dicho fluoruro de hidrógeno generado de dicha corriente de producto;

destilar dicho producto de reacción para producir una corriente de producto purificado que comprenda dicho *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y una segunda corriente que comprenda dicho *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, dicho 1,1,3,3-tetrafluoropropeno y agente reaccionante hidrofluorocarbonado no convertido;

recircular dicha segunda corriente, o derivado de la misma, a dicho primer reactor y

someter dicha segunda corriente a un método como se define en la reivindicación 7 o la reivindicación 11.

FIGURA 1

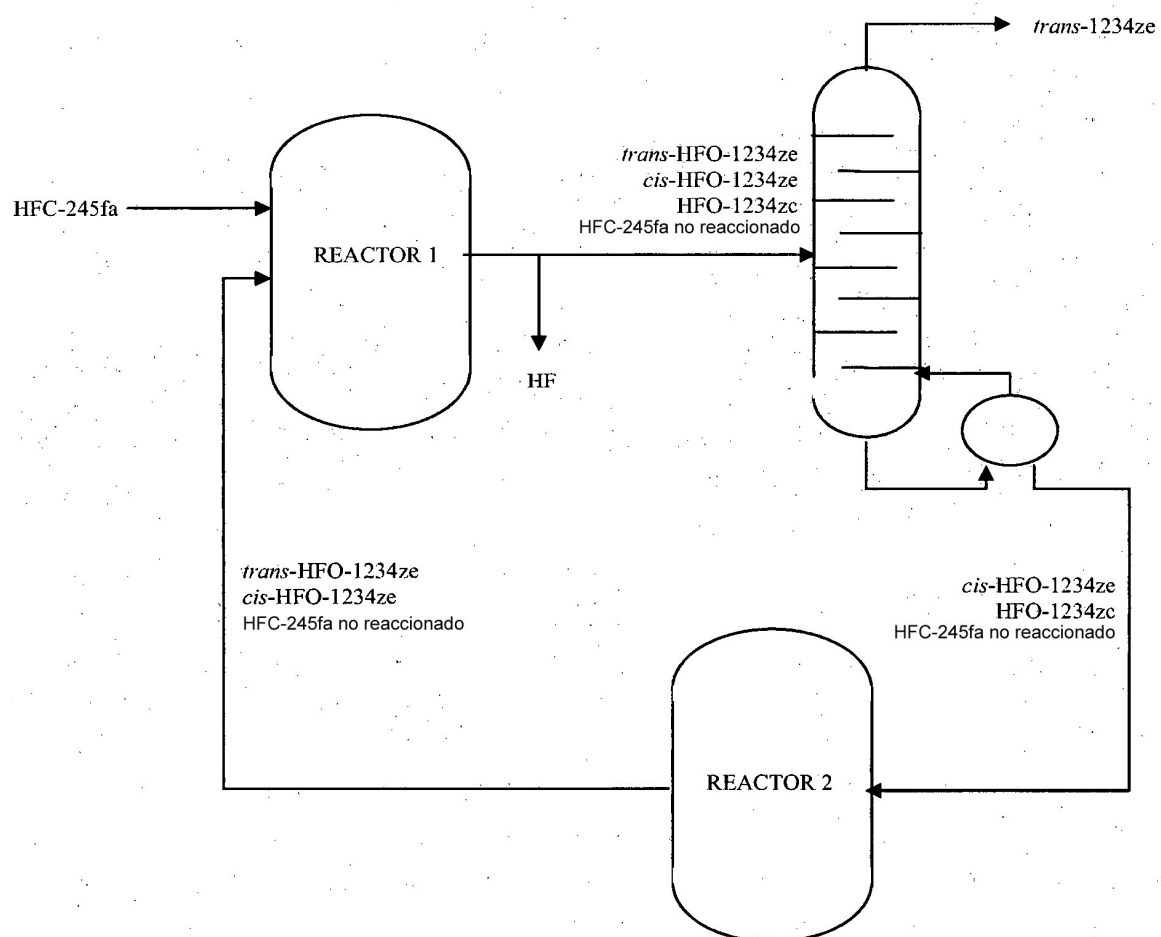


FIGURA 2

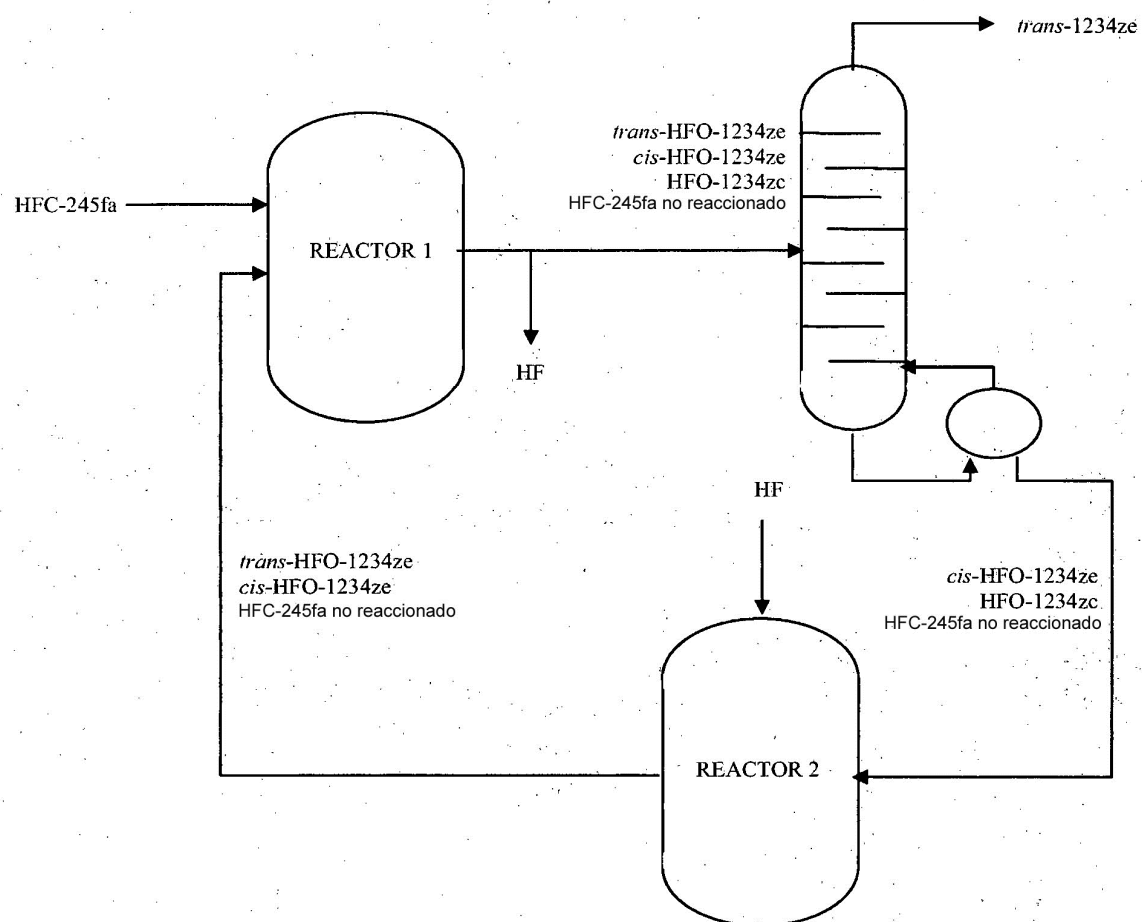


FIGURA 3

