

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 208**

51 Int. Cl.:

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 23/18 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12775993 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2702018**

54 Título: **Procedimiento integrado para coproducir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

25.04.2011 US 201113093007

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

07.12.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU;
MERKEL, DANIEL C.;
POKROVSKI, KONSTANTIN A.;
TUNG, HSUEH SUNG y
SHANKLAND, IAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 553 208 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 integrado para coproducir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Se describe aquí un procedimiento totalmente integrado para la coproducción de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(E)), y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)).

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 El uso de clorofluorocarbonos o de hidroclorofluorocarbonos como agentes de soplado de espumas se ha prohibido debido a la preocupación de que dañan la capa de ozono. Más recientemente, el soplado de espumas (la adición de un material volátil a una mezcla polimérica para provocar una matriz en burbujas que proporciona aislamiento o un valor de almohadillado) se ha logrado mediante el uso de HFC-245fa; sin embargo, ha aumentado la preocupación sobre el Potencial de Calentamiento Global de este material.

- 15 Un candidato importante para sustituir eventualmente a HFC-245fa en estas aplicaciones es trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, también conocido como HCFO-1233zd(E). Este material también tiene uso potencial como disolvente. Véanse, por ejemplo, las patentes U.S. n^{os} 6.844.475, 7.592.494 y 7.829.748. Véanse también las publicaciones de patentes U.S. n^{os} 2009-0305876, 2010-0152504 y 2010-0130762. Véase también la solicitud de patente U.S. serie n^o 12/754.070, presentada el 5 de abril de 2010.

- 20 Un segundo candidato para la aplicación en aplicaciones de soplado de espumas de un solo componente es trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, también conocido como HFO-1234ze(E). Véanse, por ejemplo, las patentes U.S. n^{os} 7.230.146 y 7.485.760.

- 25 Aunque se han llevado a cabo métodos para producir compuestos individuales, ha habido un problema en la técnica para llevar a cabo un procedimiento económico para la preparación continua de más de un compuesto deseado, tal como la coproducción de HCFO-1233zd(E) y HFO-1234ze(E). Además, puesto que HFC-245fa seguirá siendo necesario durante algún tiempo a medida que se elimina gradualmente y se introducen lentamente los nuevos productos, este producto también se debería de coproducir.

- 30 Ahora se ha encontrado que HCFO-1233zd(E), HFO-1234ze(E) y HFC-245fa se pueden coproducir cada uno de forma económica y continua vía un procedimiento de fabricación integrado que comienza con un único hidrocarburo clorado, 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), o un derivado del mismo, tal como 1,1,3,3-tetracloropropano y 1,3,3,3-tetracloropropano.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 La presente invención se basa en el descubrimiento de que HFC-245fa (en lo sucesivo 245fa), HFO-1234ze (en lo sucesivo 1234ze) y HCFO-1233zd (en lo sucesivo 1233zd) se pueden coproducir a partir de HCC-240fa (en lo sucesivo 240fa), o un derivado del mismo, tal como 1,1,3,3-tetracloropropano y 1,3,3,3-tetracloropropano. Las composiciones del producto dependen fuertemente del catalizador de fluoración usado y de las condiciones de reacción, y en consecuencia, la cantidad de producción de cada uno de estos tres productos se puede ajustar convenientemente para adecuarse a cualquier demanda del mercado.

El procedimiento de fabricación integrado descrito comprende las siguientes etapas principales:

- 40 (a) hacer reaccionar 240fa (o un derivado del mismo, tal como 1,1,3,3-tetracloropropano y 1,3,3,3-tetracloropropano) con HF en presencia de un catalizador en un reactor de fase líquida para formar una mezcla que contiene 245fa, 244fa, 1234ze y 1233zd,
- (b) después de eliminar HCl y HF, hacer reaccionar la mezcla orgánica con HCl en presencia de un catalizador en un reactor de fase líquida o un reactor de fase gaseosa, para convertir olefinas insaturadas en alcanos,
- 45 (c) aislar y purificar el producto de 245fa,
- (d) deshidroclorar 243fa y 244fa en la fase líquida con una disolución cáustica, o en la fase de vapor usando un catalizador de deshidrocloración, para formar 1233zd y 1234ze, respectivamente, y
- (e) aislar y purificar los productos de trans-1234ze y trans-1233zd.

- 50 Uno de los retos técnicos de esta invención es la separación entre 245fa y trans-1233zd, debido a sus puntos de ebullición próximos. Para superar esta dificultad, los productos insaturados, 1233zd y 1234ze, se hidrocloran en 243fa y 244fa, respectivamente, y el 245fa se aísla entonces de la mezcla de 243fa, 244fa, y 245fa. 1233zd y

1234ze se pueden producir entonces a partir de la deshidrocloración de 243fa y 244fa, respectivamente.

Una realización de la invención se refiere así a un procedimiento de fabricación integrado para coproducir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa), trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)), y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)), que comprende las etapas:

- 5 (a) hacer reaccionar 240fa con HF en presencia de un catalizador para formar una mezcla que contiene HCl, HF, una mezcla orgánica de 244fa, 245fa, 1233zd y 1234ze;
- (b) eliminar el HCl y HF de la mezcla de la etapa (a) y hacer reaccionar entonces la mezcla orgánica con HCl en presencia de un catalizador para convertir los compuestos de olefinas insaturadas en una mezcla de compuestos de alcanos saturados que incluye 243fa, 244fa y 245fa;
- 10 (c) aislar y purificar el 245fa de la mezcla de compuestos de alcanos saturados;
- (d) deshidroclorar el 243fa y 244fa en la mezcla de compuestos de alcanos saturados para formar 1233zd y 1234ze, respectivamente, y
- (e) aislar y purificar los productos de trans-1234ze y trans-1233zd generados en la etapa (d).
- 15 En ciertas realizaciones, la etapa (a) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida. En ciertas realizaciones, el reactor de fluoración de fase líquida se carga en primer lugar con catalizador de cloruro metálico. En ciertas realizaciones, el catalizador de cloruro metálico se selecciona del grupo que comprende $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, y su combinación. En ciertas realizaciones, el catalizador de cloruro metálico comprende una combinación de $SbCl_5$ y $TiCl_4$.
- 20 En ciertas realizaciones, la etapa (b) comprende además la etapa (b1) que elimina cantidades en trazas de compuestos insaturados presentes tras la etapa (b). En ciertas realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo usando fotocloración. En ciertas realizaciones, la etapa (b1) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida. En ciertas realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo en un reactor de fase gaseosa.
- En ciertas realizaciones, la etapa (d) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida con una disolución cáustica. En ciertas realizaciones, la etapa (d) se lleva a cabo en la fase de vapor usando un catalizador de deshidrocloración.
- 25 Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para cofabricar 1233zd(E), 1234ze(E), y 245fa, que comprende las siguientes etapas:
- (a) hacer reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración en un primer reactor para formar una corriente de producto que comprende HCl, HF, y una mezcla orgánica de 1233zd, 1234ze, 244fa, y 245fa;
- 30 (b) separar y recuperar HCl y HF de la corriente de producto de la etapa (a);
- (c) hacer reaccionar la mezcla orgánica de la etapa (b) con cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrocloración en un segundo reactor para formar una corriente de producto que comprende 243fa, 244fa, y 245fa;
- (d) separar y recuperar HCl de la corriente de producto de la etapa (c);
- 35 (e) eliminar opcionalmente cantidades en trazas de compuestos insaturados presentes tras la etapa (d) mediante fotocloración;
- (f) separar y purificar 245fa como un primer producto;
- (g) hacer reaccionar 243fa y 244fa mediante deshidrocloración en un tercer reactor para formar una corriente de producto que contiene 1233zd y 1234ze;
- 40 (h) separar y recuperar HCl de la corriente de producto de la etapa (g);
- (i) separar y purificar 1234ze(E) y 1233zd(E) como un segundo producto y un tercer producto, de la corriente de producto de la etapa (h);
- (j) enviar una corriente de producto combinada de la etapa (i) que contiene 1233zd(Z), 1234ze(Z), 243fa, y 244fa nuevamente al tercer reactor para una reacción de reciclaje en la etapa (g); y
- 45 (k) opcionalmente hacer reaccionar 1233zd(Z) y 1234ze(Z), incluidos en la corriente de producto combinada de la etapa (i), en presencia de un catalizador de isomerización en un cuarto reactor para formar una corriente de producto que contiene 1234ze(E) y 1233zd(E), y separar estos compuestos de la corriente de reacción antes de la etapa de reciclaje.

5 En ciertas realizaciones, la etapa (a) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida. En ciertas realizaciones, el reactor de fluoración en fase líquida se carga en primer lugar con un catalizador de cloruro metálico. En ciertas realizaciones, el catalizador de cloruro metálico se selecciona del grupo que comprende TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , y su combinación. En ciertas realizaciones, el catalizador de cloruro metálico comprende una combinación de SbCl_5 y TiCl_4 .

En ciertas realizaciones, la etapa (g) se lleva a cabo en la fase de vapor en presencia de un catalizador de deshidrocloración. En ciertas realizaciones, la etapa (g) se lleva a cabo en una fase líquida con una disolución cáustica.

10 Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para cofabricar 1233zd(E), 1234ze(E), y 245fa, que comprende las siguientes etapas:

(a) hacer reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) con HF anhidro en exceso en presencia de un catalizador en un reactor de fase líquida para coproducir 1233zd, 1234ze, 244fa, y 245fa, en un primer reactor;

15 (b) hacer reaccionar 1233zd y 1234ze con HCl en exceso en presencia de un catalizador en un segundo reactor para convertir estas dos olefinas en 243fa y 244fa;

(c) deshidroclorar 243fa y 244fa en un tercer reactor para formar 1233zd y 1234ze; y

(d) hacer reaccionar 1233zd(Z) y 1234ze(Z) en presencia de un catalizador en un cuarto reactor para formar trans-1233zd y trans-1234ze, respectivamente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 Como se describe anteriormente, la presente invención es un procedimiento mediante el cual se pueden coproducir, en un procedimiento integrado, trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(E)), trans-1,3,3,3-tetrafluoropropano (HFO-1234ze(E)), y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), partiendo del material de alimentación de un solo hidroclocarbono, 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa).

25 Este procedimiento también evita la puesta en contacto íntima de 1233zd(E) y 245fa que forma una composición azeotrópica que es difícil de separar usando técnicas de separación convencionales tales como destilación.

Este procedimiento también tiene una ventaja por cuanto permite una gran flexibilidad en la producción de diferentes cantidades de cada uno de los tres compuestos deseados, simplemente ajustando las condiciones de funcionamiento o las concentraciones de agentes reaccionantes y/o catalizador en el primer reactor de fase líquida.

QUÍMICA GLOBAL

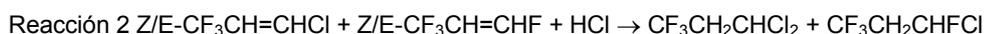
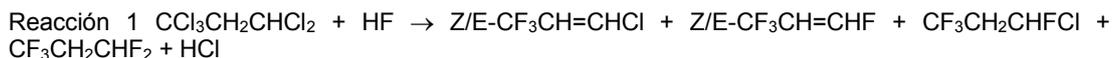
30 La química de esta invención implica las siguientes reacciones:

35 (a) la reacción de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa), o un derivado del mismo, tal como 1,1,3,3-tetracloropropano y 1,3,3,3-tetracloropropano, con HF anhidro en exceso en presencia de un catalizador en un reactor de fase líquida de una manera tal para coproducir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd), 1,3,3,3-tetrafluoro-propeno (1234ze), 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (244fa), y 1,1,1,3,3-pentafluoro-propano (245fa) en un primer reactor;

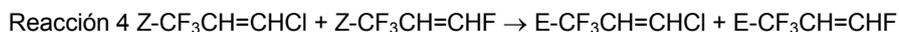
(b) la reacción de 1233zd y 1234ze con HCl en exceso en presencia de un catalizador en un segundo reactor para convertir estas dos olefinas en 243fa y 244fa, respectivamente;

(c) la reacción, mediante deshidrocloración, de 243fa y 244fa, ya sea sobre un catalizador de deshidrocloración o en una disolución cáustica, en un tercer reactor para formar 1233zd y 1234ze; y

40 (d) la reacción de 1233zd(Z) y 1234ze(Z) en presencia de un catalizador en un cuarto reactor para formar trans-1233zd y trans-1234ze, respectivamente.



45 $\text{Reacción 3 } \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2 + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCl} \rightarrow \text{Z/E-CF}_3\text{CH=CHCl} + \text{Z/E-CF}_3\text{CH=CHF} + \text{HCl}$



En una realización preferida, las Reacciones 3 y 4 se pueden combinar y se pueden llevar a cabo en un único reactor de fase gaseosa cargado con un único catalizador que puede catalizar tanto la deshidrocloración de 243fa y

244fa como la isomerización de 1233zd(Z) y 1234ze(Z).

Una realización de la invención proporciona un procedimiento para cofabricar 1233zd(E), 1234ze(E), y 245fa, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) hacer reaccionar 240fa con HF en presencia de un catalizador para formar una mezcla que contiene HCl, HF, una mezcla orgánica de 244fa, 245fa, 1233zd y 1234ze;
- (b) eliminar el HCl y HF de la mezcla de la etapa (a) y hacer reaccionar entonces la mezcla orgánica con HCl en presencia de un catalizador para convertir los compuestos de olefinas insaturadas en una mezcla de compuestos de alcanos saturados que incluye 243fa, 244fa y 245fa;
- (c) aislar y purificar el 245fa de la mezcla de compuestos de alcanos saturados;
- 10 (d) deshidroclorar el 243fa y 244fa en la mezcla de compuestos alcanos saturados para formar 1233zd(Z/E) y 1234ze(Z/E), respectivamente, y
- (e) aislar y purificar los productos de trans-1234ze y trans-1233zd generados en la etapa (d).

15 En ciertas realizaciones, la etapa (b) comprende además la etapa (b1), que elimina cantidades en trazas de compuestos insaturados presentes tras la etapa (b). Ventajosamente, la etapa (b1) se lleva a cabo usando fotocloración.

En ciertas realizaciones, la etapa (a) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida. En ciertas realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida. En ciertas realizaciones, la etapa (b) se lleva a cabo en un reactor de fase gaseosa.

20 En ciertas realizaciones, la etapa (d) se lleva a cabo en un reactor de fase líquida con una disolución cáustica. En ciertas realizaciones, la etapa (d) se lleva a cabo en la fase de vapor usando un catalizador de deshidrocloración.

Otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para cofabricar 1233zd(E), 1234ze(E), y 245fa, que comprende las siguientes etapas:

- 25 (a) hacer reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración en un primer reactor para formar una corriente de producto que comprende HCl, HF, y una mezcla orgánica de 1233zd, 1234ze, 244fa, y 245fa;
- (b) separar y recuperar HCl y HF de la corriente de producto de la etapa (a);
- (c) hacer reaccionar la mezcla orgánica de la etapa (b) con cloruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrocloración en un segundo reactor para formar una corriente de producto que comprende 243fa, 244fa, y 245fa;
- 30 (d) separar y recuperar HCl de la corriente de producto de la etapa (c);
- (e) eliminar opcionalmente cantidades en trazas de compuestos insaturados presentes tras la etapa (d) mediante fotocloración;
- (f) separar y purificar 245fa como un primer producto;
- 35 (g) hacer reaccionar 243fa y 244fa mediante deshidrocloración en un tercer reactor para formar una corriente de producto que contiene cis/trans-1233zd y cis/trans-1234ze;
- (h) separar y recuperar HCl de la corriente de producto de la etapa (g);
- (i) separar y purificar 1234ze(E) y 1233zd(E) como un segundo producto y un tercer producto, de la corriente de producto de la etapa (h);
- 40 (j) enviar una corriente de producto combinada procedente de la etapa (i) que contiene 1233zd(Z), 1234ze(Z), 243fa, y 244fa nuevamente al tercer reactor para una reacción de reciclaje en la etapa (g); y
- (k) opcionalmente hacer reaccionar 1233zd(Z) y 1234ze(Z), incluidos en la corriente de producto combinada de la etapa (i), en presencia de un catalizador de isomerización en un cuarto reactor para formar una corriente de producto que contiene 1234ze(E) y 1233zd(E), y separar estos compuestos de la corriente de reacción antes de la etapa de reciclaje.

45 En ciertas realizaciones, la etapa (g) tiene lugar en presencia de un catalizador de deshidrocloración. En ciertas realizaciones, la etapa (g) tiene lugar en disolución cáustica.

Todavía otra realización de la invención se refiere a un procedimiento para cofabricar 1233zd(E), 1234ze(E), y

245fa, que comprende las siguientes etapas:

(a) hacer reaccionar 240fa con HF anhidro en exceso en presencia de un catalizador en un reactor de fase líquida para coproducir 1233zd, 1234ze, 244fa, y 245fa en un primer reactor;

5 (b) hacer reaccionar 1233zd y 1234ze con HCl en exceso en presencia de un catalizador en un segundo reactor para convertir estas dos olefinas en 243fa y 244fa, respectivamente;

(c) hacer reaccionar el 243fa y 244fa sobre un catalizador de deshidrocloración o en disolución cáustica en un tercer reactor para formar 1233zd(E/Z) y 1234ze(E/Z); y

(d) hacer reaccionar 1233zd(Z) y 1234ze(Z) de la etapa (c) en presencia de un catalizador en un cuarto reactor para formar trans-1233zd y trans-1234ze, respectivamente.

10 1. Fluoración de HCC-240fa

El reactor de fluoración en fase líquida se carga en primer lugar con catalizador de cloruro metálico seleccionado del grupo que comprende $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, y sus diversas combinaciones. Lo más preferido es una combinación de $SbCl_5$ y $TiCl_4$. HF se añade en primer lugar en una cantidad para fluorar totalmente el catalizador de cloruro metálico. La fluoración del catalizador se lleva a cabo mientras que el reactor está a 10°C a 50°C y a una presión de alrededor de 0 a 1103,52 kPa (160 psig). El HCl generado durante la fluoración del catalizador se puede expulsar desde la parte superior de la columna separadora del catalizador a fin de controlar la presión del reactor a o por debajo de la presión de funcionamiento pretendida del reactor. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y del catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy, o vasijas de acero fluoropolimerizadas.

15 Una vez que la fluoración del catalizador está terminada, se añade una cantidad adicional de HF al reactor para llenar el reactor hasta 20% a 90% de su volumen mientras que el reactor se calienta hasta una temperatura de 85°C a 95°C y se agita. Después, se puede comenzar inmediatamente la adición del HCC-240fa para provocar la reacción continua mientras se mantiene el flujo de HF en una cantidad suficiente para producir los productos deseados. La reacción transcurre en condiciones ricas en HF para producir los coproductos de reacción, 1233zd, 1234ze, 244fa y 245fa, con las reacciones deseadas.

20 Las condiciones de funcionamiento generales son: presión de funcionamiento de 551,58 a 965,26 kPa (80 a 140 psig) mantenida mediante una válvula de control en el flujo saliente de la columna separadora; temperatura del reactor de 85°C a 115°C, suministrada principalmente mediante un flujo de vapor a la camisa del reactor; aplicación de enfriamiento con salmuera al intercambiador de calor en la parte superior de la columna separadora para inducir el reflujo; temperatura en la porción central del separador de alrededor de 10°C a 40°C por debajo de aquella en el reactor; entrada adicional de calor al supercalentar la alimentación de vapor de HF con vapor a alta presión hasta 120°C a 150°C; caudal de alimentación de HF para mantener las condiciones del reactor y del separador.

25 La corriente que sale de la columna separadora entra en una columna de reciclaje. Aquí, los intermedios subfluorados de alto punto de ebullición y parte del HF se separan y son devueltos al reactor de fluoración para reacción adicional. La corriente que sale de la columna de reciclaje y que contiene 1233zd, 1234ze, 244fa, 245fa, HF, y HCl se alimenta a la columna de recuperación de HCl. El HCl en esta corriente se puede purificar entonces y se puede recoger usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. El HCl de alta pureza se aísla y se envía a un reactor de hidroclicación aguas abajo.

30 La corriente del fondo de la columna de HCl que contiene una mezcla de producto bruta de 1233zd, 1234ze, 244fa, 245fa, y HF se alimenta a un extractor sulfúrico o a un separador de fases para la eliminación de HF de esta mezcla. HF se disuelve en el ácido sulfúrico o en la fase separada de la mezcla orgánica. HF se desorbe de la mezcla de ácido sulfúrico/HF mediante destilación separadora y es devuelto al reactor de fluoración aguas arriba. La mezcla orgánica procedente de la cabeza del extractor de ácido sulfúrico puede requerir tratamiento adicional (lavado o adsorción) para eliminar cantidades en trazas de HF antes de que se alimente a un reactor de hidroclicación aguas abajo.

40 2. Hidroclicación de HCFO-1233zd y HFO-1234ze

La corriente de producto orgánica libre de HF y de HCl, que contiene principalmente 1233zd, 1234ze, 244fa, y 245fa, se alimenta entonces a un reactor de hidroclicación para convertir 1233zd y 1234ze en 243fa y 244fa, respectivamente. La reacción de hidroclicación se puede llevar a cabo usando un catalizador sólido o líquido. El sistema de fase líquida funciona a alrededor de 80°C a 150°C. El sistema del reactor con catalizador sólido funciona a alrededor de 300°C a 350°C para la reacción completa. El sistema de fase líquida se lleva a cabo generalmente burbujeando HCl y alimentación orgánica mixtos a través de un recipiente que contiene el catalizador líquido.

55 Los catalizadores para la reacción en fase líquida son disoluciones de cloruros metálicos tales como cloruro de aluminio, cloruro férrico, cloruro de estaño, cloruro de galio, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, cloruro de cinc, y sus diversas combinaciones. El disolvente capaz de disolver el catalizador puede ser agua o un compuesto

orgánico. La reacción se lleva a cabo poniendo en contacto los gases reaccionantes con la disolución de los cloruros metálicos. La composición del catalizador líquido se ajusta de manera que la temperatura de la disolución se puede mantener fácilmente en el valor deseado. La temperatura debe de ser suficientemente elevada para evitar la condensación del disolvente de la reacción en el reactor; al mismo tiempo, no debe de ser elevada de manera que los gases reaccionantes eliminen por barrido del reactor el disolvente de la disolución catalítica. La reacción opera en condiciones ricas en HCl para la conversión total de los insaturados.

El sistema de catalizador sólido se hace funcionar generalmente coalimentando HCl y alimentación orgánica mixtos a través de un reactor de lecho fijo que contiene un catalizador sólido. Los catalizadores usados incluyen cloruros metálicos tales como cloruro de aluminio, cloruro férrico, cloruro de estaño, cloruro de galio, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, cloruro de cinc, oxiclورو de torio, óxidos de tierras raras, y sus diversas combinaciones. Los cloruros, oxiclورuros y óxidos metálicos se depositan habitualmente sobre un portador tal como carbón, gel de sílice, y alúmina. La reacción opera en condiciones ricas en HCl para la conversión total de los insaturados.

La corriente que sale del reactor de hidrocloración se alimenta a la columna de recuperación de HCl. El HCl en esta corriente se puede purificar entonces y se puede recoger usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. El HCl de alta pureza se aísla y se envía nuevamente al reactor de hidrocloración aguas arriba para el reciclaje.

Opcionalmente, la corriente que sale de la columna de recuperación de HCl se alimenta a un reactor de fotocloración, en el que el cloro (Cl_2) reacciona con las impurezas (olefínicas) insaturadas para formar los hidrocarburos halogenados saturados correspondientes en presencia de una fuente de luz ultravioleta. Las impurezas de 1233zd y 1234ze se convertirán en 2,3,3-tricloro-1,1,1-trifluoropropano y 2,3-dicloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano, respectivamente, en el reactor de fotocloración.

En un procedimiento de fotocloración útil, la luz procedente de una fuente adecuada es dirigida a través de una pared del reactor para que interaccione con los agentes reaccionantes en él. La fuente de luz puede ser una cualquiera de un número de lámparas de arco o de filamento conocidas en las técnicas anteriores. Se puede emplear cuarzo o vidrio de borosilicato, tal como vidrio Pyrex, como material transparente para construir la porción de la pared del reactor a través de la cual pasa la luz y entra al reactor. La fotocloración se puede llevar a cabo de forma continua en la fase gaseosa, en la que los materiales de partida se vaporizan y se ponen en contacto con vapor de cloro en una zona de reacción. Las temperaturas de reacción adecuadas pueden oscilar desde la temperatura ambiente hasta alrededor de 50°C.

Como alternativa, la fotocloración se puede llevar a cabo en la fase líquida alimentando cloro a un reactor que contiene materiales de partida. Es una práctica conveniente controlar la temperatura de reacción por debajo de los puntos de ebullición de los materiales de partida y de los productos.

La corriente orgánica libre de HCl, que contiene principalmente 243fa, 244fa y 245fa se alimenta hacia delante para la purificación del primer producto, a saber, 245fa, en el procedimiento integrado.

3. Purificación de HFC-245fa

La purificación del producto final 245fa consiste en dos columnas de destilación que funcionan de forma continua. La primera (1ª) columna se usa para eliminar cualesquiera productos finales ligeros del 245fa bruto, y la segunda (2ª) columna se usa para eliminar los componentes más pesados, principalmente 243fa y 244fa. El 245fa de grado de producto se aísla en la cabeza de la 2ª columna. La mezcla restante de 243fa y 244fa, recuperada en el fondo de la 2ª columna, se envía a un reactor de deshidrocloración aguas abajo.

La destilación se puede realizar preferiblemente en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión superatmosférica, o a vacío. Preferiblemente, la temperatura es menor que alrededor de 2068,43 kPa (300 psig), más preferiblemente menor que alrededor de 1034,21 kPa (150 psig), y lo más preferible menor que 689,48 kPa (100 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de funcionamiento de la destilación. 245fa, 244fa, y 243fa tienen puntos de ebullición de alrededor de 15°C, alrededor de 42°C, y de alrededor de 71°C a 74°C, respectivamente. 245fa se puede recuperar como destilado al hacer funcionar la columna de destilación a una temperatura de alrededor de 30°C a alrededor de 100°C. Se puede usar una sola columna de destilación o múltiples columnas de destilación.

4. Deshidrocloración de HCFC-243fa y HCFC-244fa

En el reactor de deshidrocloración, 243fa y 244fa se convierten en 1233zd y 1234ze, respectivamente. Preferiblemente, la deshidrocloración de 243fa y 244fa se lleva a cabo en fase de vapor, y más preferiblemente en un reactor de lecho fijo en la fase de vapor. La reacción de deshidrocloración se puede realizar en una vasija de reacción o reactor adecuado, pero se debería de construir preferiblemente de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos de cloruro de hidrógeno, tales como níquel y sus aleaciones, incluyendo Hastelloy, Inconel, Incoloy, y Monel, o vasijas forradas con fluoropolímeros. Estas pueden ser una única tubería o múltiples tubos empacquetados con un catalizador de deshidrocloración que puede ser uno o más de óxidos de metales halogenados en forma a granel o soportados, haluros metálicos en forma a granel o soportados, y metales de transición

soportados sobre carbón. Los catalizadores adecuados incluyen de forma no exclusiva cromia fluorada, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, cloruro de aluminio, cloruro férrico, magnesia fluorada, fluoruro de magnesio, haluro de metal alcalino (LiCl, Li-F, KCl, KF, CsCl, CsF, etc.) dopado con magnesia fluorada, haluro de metal alcalino (LiCl, LiF, KCl, KF, CsCl, CsF, etc.) dopado con fluoruro de magnesio, haluro de metal alcalino (LiCl, LiF, KCl, KF, CsCl, CsF, etc.) soportado sobre carbón, haluro de metal divalente (MgCl₂, MgF₂, NiCl₂, CuCl₂, etc.), y metal (hierro, cobalto, níquel, y paladio, etc.), y aleaciones metálicas a granel tales como Monel 400, Inconel 625, etc. La mezcla de 243fa y 244fa se introduce en el reactor en forma pura, forma impura, o junto con un diluyente gaseoso inerte opcional tal como nitrógeno, argón, o similar.

En una realización preferida de la invención, la mezcla de 243fa y 244fa se prevaporiza o se precalienta antes de entrar al reactor. Como alternativa, la mezcla de 243fa y 244fa se vaporiza en el interior del reactor. Las temperaturas de reacción útiles pueden oscilar desde alrededor de 200°C hasta alrededor de 600°C. Las temperaturas preferidas pueden oscilar desde alrededor de 250°C hasta alrededor de 450°C, y las temperaturas más preferidas pueden oscilar desde alrededor de 300°C hasta alrededor de 350°C. La reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica, presión superatmosférica, o a vacío. La presión de vacío puede ser de alrededor de 5 Torr a alrededor de 760 Torr. El tiempo de contacto de la alimentación orgánica con el catalizador puede oscilar desde alrededor de 0,5 segundos hasta alrededor de 120 segundos; sin embargo, se pueden usar tiempos más largos o más cortos.

En la realización preferida, el flujo del procedimiento está en la dirección descendente o ascendente a través de un lecho del catalizador. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después del uso prolongado mientras está en el lugar en el reactor. La regeneración del catalizador se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de alrededor de 200°C a alrededor de 500°C, preferiblemente de alrededor de 300°C a alrededor de 400°C, durante alrededor de 0,5 horas a alrededor de 3 días. Esto es seguido de un tratamiento con H₂ a temperaturas de alrededor de 100°C a alrededor de 400°C, preferiblemente de alrededor de 200°C a alrededor de 300°C, para catalizadores de metales de transición soportados.

La corriente que sale del reactor de deshidrocloración en fase gaseosa se alimenta a la columna de recuperación de HCl. El HCl en esta corriente se puede purificar entonces y se puede recoger usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. El HCl de alta pureza se aísla y se envía nuevamente al reactor de hidrocloración aguas arriba para el reciclaje. Opcionalmente, el HCl se lava usando una unidad de absorción de agua o cáustica, seguido de una columna de secado.

Realización alternativa

En una realización alternativa de la invención, la deshidrocloración de 243fa y 244fa también se puede lograr haciendo reaccionar la alimentación mixta con una disolución cáustica fuerte que incluye, pero no se limita a, KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO a una temperatura elevada. La disolución cáustica es esencialmente un líquido (ya sea una disolución, dispersión, emulsión, o suspensión y similar). En algunas realizaciones, 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 puede realizar a una temperatura de alrededor de 20°C a alrededor de 100°C, más preferiblemente de alrededor de 40°C a alrededor de 90°C, y lo más preferible de alrededor de 50°C a alrededor de 70°C. Como antes, la reacción se puede realizar a presión atmosférica, presión superatmosférica, o a vacío. La presión a vacío puede ser de alrededor de 5 Torr a alrededor de 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 realizar usando disolventes que son bien conocidos en la técnica para dicho fin. La corriente de producto se seca en una columna de secado.

La corriente orgánica libre de HCl, que contiene principalmente 1233zd, 1234ze, 243fa, y 244fa, se alimenta hacia delante para la purificación de los productos segundo y tercero, a saber, 1233zd(E) y 1234ze(E), en el procedimiento integrado.

5. Purificación de HFO-1234ze(E) y HCFO-1233zd(E)

La purificación de productos finales HFO-1234ze(E) y HCFO-1233zd(E) consiste en cuatro columnas de destilación que funcionan de forma continua. La primera columna se usa para eliminar los componentes ligeros del bruto. Los productos finales pesados procedentes de la primera columna se alimentan a una segunda columna en la que 1234ze(E) se aísla en la cabeza de la columna. La tercera columna toma los productos finales pesados de la segunda columna y separa 1234ze(Z) como un producto de cabeza. Los fondos de la tercera columna contienen principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), 2443fa y 244fa. La cuarta columna toma los productos finales pesados de la tercera columna y produce 1233zd(E) de grado de producto como un producto de cabeza. La corriente del fondo de la cuarta columna que contiene principalmente 1233zd(Z), 243fa, y 244fa se combina con la corriente de cabeza de la tercera columna que contiene principalmente 1234ze(Z). La corriente combinada se envía a un reactor de isomerización aguas abajo antes del reciclaje, o al reactor de deshidrocloración aguas arriba para el reciclaje directo en una realización preferida. Se debería de reconocer que también será necesaria en algún momento una purga de

subproductos pesados de esta corriente.

La destilación se puede realizar preferiblemente en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión superatmosférica, o a vacío. Preferiblemente, la presión es menor que alrededor de 2068,43 kPa (300 psig), más preferiblemente menor que alrededor de 1034,21 kPa (150 psig), y lo más preferible menor que 689,48 kPa (100 psig). La presión de una columna de destilación determina inherentemente la temperatura de funcionamiento de la destilación. 1234ze(E), 1234ze(Z), 1233zd(E), 1233zd(Z), 244fa y 243fa tienen puntos de ebullición de -19°C, 9°C, 19°C, 38°C, alrededor de 42°C, y de alrededor de 71°C a 74°C, respectivamente. 1234ze(E) y 1233zd(E) se pueden recuperar como destilado al hacer funcionar la columna de destilación a una temperatura de alrededor de 30°C a alrededor de 100°C. Se puede usar una única columna o múltiples columnas de destilación.

10 6. Isomerización de HCFO-1233zd(Z) y HCFO-1234ze(Z)

1234ze(Z) y 1233zd(Z), incluidos en la mezcla de 1234ze(Z), 1233zd(Z), 243fa, y 244fa, se pueden isomerizar en sus isómeros trans en un reactor de isomerización. La reacción de isomerización se puede realizar en cualquier vasija de reacción o reactor adecuado, pero preferiblemente se debería de construir de materiales que sean resistentes a la corrosión, tales como níquel y sus aleaciones, incluyendo Hastelloy, Inconel, Incoloy, y Monel. Estos pueden ser una única tubería o múltiples tubos empacados con un catalizador de isomerización que puede ser un óxido de metal halogenado, un haluro metálico, o un metal de transición soportado sobre carbón. Los catalizadores adecuados incluyen de forma no exclusiva cromia fluorada, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, cloruro de aluminio, cloruro férrico, magnesia fluorada, fluoruro de magnesio, haluro de metal alcalino (LiCl, LiF, KCl, KF, CsCl, CsF, etc.) dopado con magnesia fluorada, haluro de metal alcalino (LiCl, LiF, KCl, KF, CsCl, CsF, etc.) dopado con fluoruro de magnesio, y hierro, cobalto, níquel, o paladio soportados sobre carbón.

Las temperaturas de la reacción de isomerización útiles pueden oscilar de alrededor de 25°C a alrededor de 450°C. Las temperaturas preferidas pueden oscilar de alrededor de 50°C a alrededor de 350°C, y las temperaturas más preferidas pueden oscilar de alrededor de 100°C a alrededor de 250°C. La reacción se puede realizar a presión atmosférica, presión superatmosférica, o a vacío. La presión a vacío puede ser de alrededor de 5 Torr a alrededor de 760 Torr. El tiempo de contacto para el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con el catalizador puede oscilar de alrededor de 0,5 segundos a alrededor de 120 segundos; sin embargo, se pueden usar tiempos más largos o más cortos.

Se ha encontrado que cuando se usa el mismo catalizador para la deshidrocloración y para la isomerización, las reacciones de deshidrocloración de 243fa y 244fa y de isomerización de 1234ze(Z) y 1233zd(Z) se pueden combinar y se pueden llevar a cabo en el mismo reactor. De este modo, en una realización preferida, la mezcla de 1234ze(Z), 1233zd(Z), 243fa, y 244fa se envía directamente de nuevo al reactor de deshidrocloración aguas arriba para el reciclaje directo.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la invención, y no se deberían de tomar como limitaciones de la invención.

35 **Ejemplo 1: Fluoración de 240fa en presencia de un catalizador de cloruro de titanio**

Se preparó un reactor agitado, encamisado, de 37,85 litros (diez galones), vacío, limpio, de construcción de Hastelloy C. Este reactor se conectó a una tubería forrada de PTFE, vertical, de dos pulgadas de diámetro interno, que contiene material de empaquetamiento (separador), que a su vez se conectó a un intercambiador de calor de cabeza. El intercambiador de calor se suministró con circulación de salmuera a -40°C en el lado de la cubierta. Los vapores que salen de este separador se procesaron a través de un lavador, en el que se hizo circular una disolución acuosa de hidróxido de potasio diluida controlada por temperatura. Los vapores que salen de este separador se recogieron en un cilindro pesado, enfriado (-40°C), denominado como el cilindro de recogida de producto, seguido de un cilindro más pequeño en serie enfriado en un baño de hielo seco.

Se alimentaron 6,35 kg (14 lbs.) de HF anhidro para asegurar la fluoración del catalizador. A continuación, se añadieron 0,68 kg (1,5 lbs.) de $TiCl_4$ como catalizador. Inmediatamente se generó HCl según se observa mediante la acumulación de presión en el reactor. Después de que la presión se redujo purgando la mayoría del HCl del sistema, se añadieron 22,68 kg (50 lbs.) de 240fa. El reactor se calentó. A alrededor de 85°C, se comenzó a generar HCl, indicando que se inició la reacción de fluoración. La presión del sistema se controló a alrededor de 827,37 kPa (120 psig). Entonces se alimentó de forma continua HF adicional, y el producto se recogió en el cilindro de recogida de producto hasta que se consumió el 240fa.

El análisis mediante GC del material bruto recogido durante el experimento fue como sigue: 86,4% de 1233zd(E); 5,5% de G-244fa; 3,1% de 1234ze(E); 1,5% de 1233zd(Z); 1,1% de 1234ze(Z); 1,1% de dímero; 0,2% de trifluoropropino.

Ejemplo 2: Fluoración de 240fa en presencia de catalizador de pentacloruro de antimonio

55 Un autoclave Monel de 600 ml, equipado con un agitador mecánico, se cargó con 8,7 g de $SbCl_5$, y enfrió hasta -27°C. El autoclave se evacuó entonces y se cargó con 49,8 g de HF anhidro. Los contenidos se enfriaron hasta -

40°C, y se añadieron 44 g de HCC-240fa. El reactor se conectó entonces a un conjunto de columna empaquetada/condensador. El condensador se mantuvo a -20°C. La mezcla de reacción se calentó hasta 135°C a lo largo de 2,25 horas, y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas adicionales. Durante este período de calentamiento, la presión en el autoclave se mantuvo de alrededor de 1965 a 2655 KPa (300-400 psig) purgando periódicamente la presión (subproducto de HCl) superior a 2655 KPa (400 psig). La purga se realizó desde la parte superior del condensador a un lavador de KOH acuoso frío, que estaba conectado a una trampa enfriada a -78°C. El reactor se purgó entonces completamente a la trampa enfriada. Se recogieron 18,5 g de un líquido incoloro. Se determinó que la identidad de este líquido, mediante análisis de GC, era 84% de HCF-245fa (que corresponde a un rendimiento de 57%) y 11% de HCFC-244fa.

10 Ejemplo 3: Hidrocloración de HFO-1234ze y HCFO-1233zd en presencia de un catalizador de $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Se usa un catalizador de $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 10% en peso para la hidrocloración de 1234ze y 1233zd. Se usa un reactor Monel cilíndrico de ¾ pulgadas de diámetro sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registran usando un termopar de múltiples puntos colocado en el interior del reactor y dentro del lecho catalítico. La distancia entre dos puntos de la sonda adyacentes es 4 pulgadas. El catalizador se carga de tal manera que su lecho está dentro de los puntos de sonda adyacentes. El orgánico se alimenta en el fondo del reactor montado verticalmente, y se vaporiza antes de alcanzar el lecho catalítico. Los gases efluentes se hacen pasar a través de un tubo de muestreo de gases, y el progreso de la reacción se monitoriza periódicamente vía análisis de GC de los contenidos del tubo de muestreo de gases. Se cargan 20 ml de catalizador en el reactor Monel. El reactor se calienta hasta 350°C en un caudal de N_2 (100 ml/min.). Una vez que las temperaturas del reactor se estabilizan, se detiene el flujo de N_2 y se comienza el flujo de HCl (150 ml/min.). Entonces se introduce en el reactor, a un caudal de 12 g/h, una alimentación orgánica que contiene alrededor de 50,0% en peso de 1233zd(E) y 50,0% en peso de 1234ze(E). El análisis de GC realizado después de 1 h sobre la corriente indica que el efluente contiene 0,2% de 1234ze(E), 0,3% de 1233zd(E), 47,0% de 244fa, y 52,0% de 243fa.

25 Ejemplo 4: Deshidrocloración de HCFC-243fa en presencia de catalizadores de óxido metálico halogenado trivalente/haluro metálico trivalente

Para la deshidrocloración de 243fa, se usa óxido metálico halogenado trivalente y haluros metálicos trivalentes. Se usa un reactor Monel cilíndrico de ¾ pulgadas de diámetro sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registran usando un termopar de múltiples puntos colocado en el interior del reactor y dentro del lecho catalítico. La distancia entre dos puntos de sonda adyacentes es 4 pulgadas. El catalizador se carga de tal manera que su lecho está dentro de dos puntos de sonda adyacentes. El orgánico se alimenta en el fondo del reactor montado verticalmente, y se vaporizó antes de alcanzar el lecho catalítico. Los gases efluentes se hacen pasar a través de un tubo de muestreo de gases, y el progreso de la reacción se monitoriza periódicamente vía análisis de GC de los contenidos del tubo de muestreo de gases. En cada caso, se cargan 20 ml de catalizador en el reactor Monel. Se hace fluir una alimentación de 99,9% de 243fa sobre el catalizador a un caudal de 12 g/h. Como se muestra en la Tabla 1, todos los catalizadores enunciados en la Tabla 1 muestran una actividad elevada (conversión de 243fa de > 70%) y una selectividad elevada por 1233zd(E+Z) (> 95%) durante la deshidrocloración de 243fa.

Tabla 1 – Deshidrocloración de 243fa sobre diversos catalizadores

Catalizador	Temp., °C	Conv. de HCFC-243fa, %	Selectividad, %		
			1233zd(E)	1233zd(Z)	otros
Cr_2O_3 fluorado	250	91,0	90,6	8,5	0,9
AlF_3	300	90,0	88,1	10,8	1,1
10 % en peso de FeCl_3 /Carbón	325	85,0	85,2	13,3	1,5
Condiciones de reacción: 20 ml de catalizador, 12 g/h de 243fa, 1 atm					

40 Ejemplo 5: Deshidrocloración de HCFC-244fa en presencia de catalizadores de óxido metálico halogenado trivalente/haluro metálico trivalente

Como los catalizadores de la deshidrohalogenación, se usaron Cr_2O_3 fluorado y AlF_3 . Se usó un reactor Monel cilíndrico de ¾ pulgadas de diámetro sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron usando un termopar de múltiples puntos colocado en el interior del reactor y dentro del lecho catalítico. La distancia entre dos puntos de sonda adyacentes es 4 pulgadas. El catalizador se cargó de tal manera que su lecho está dentro de dos puntos de sonda adyacentes. El orgánico se alimentó en el fondo del reactor montado verticalmente, y se vaporizó antes de alcanzar el lecho catalítico. Los gases efluentes se hicieron pasar a través de

un tubo de muestreo de gases, y el progreso de la reacción se monitorizó periódicamente vía análisis de GC de los contenidos del tubo de muestreo de gases. Se cargaron 20 ml de catalizador al reactor. La alimentación de 244fa se hizo pasar a través del catalizador a un caudal de 12 g/hora a una temperatura de 350°C.

- 5 Como se muestra en la Tabla 2, el catalizador de Cr_2O_3 fluorado proporcionó una selectividad por 1233zd(E+Z) de alrededor de 75% y una selectividad por 1234ze(E+Z) de alrededor de 21%, demostrando que 1234ze(E+Z) y 1233zd(E+Z) se pueden coproducir a partir de la deshidrohalogenación de 244fa sobre este catalizador. Todo el 244fa se convirtió durante la reacción.

Tabla 2 – Deshidrohalogenación de 244fa sobre un catalizador de óxido metálico fluorado a 350°C

Catalizador	Conv. de HCFC-244fa (%)	Selectividad (%)			
		1234ze(E+Z)	245fa	1233zd(E+Z)	otros
Cr_2O_3 fluorado	100,0	20,7	0,0	74,6	4,7
AlF_3	100,0	21,8	0,0	77,3	0,9

10 Ejemplo 6: Deshidrohalogenación de HCFC-244fa en presencia de catalizadores de haluro metálico mono- y bivalente

15 Como catalizadores de la deshidrohalogenación, se usó una serie de cloruros metálicos mono- y bivalentes soportados sobre carbón. Se usó un reactor Monel cilíndrico de $\frac{3}{4}$ pulgadas de diámetro sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron usando un termopar de múltiples puntos colocado en el interior del reactor y dentro del lecho catalítico. La distancia entre dos puntos de sonda adyacentes es 4 pulgadas. El catalizador se cargó de tal manera que su lecho está dentro de dos puntos de sonda adyacentes. El orgánico se alimentó en el fondo del reactor montado verticalmente, y se vaporizó antes de alcanzar el lecho catalítico. Los gases efluentes se hicieron pasar a través de un tubo de muestreo de gases, y el progreso de la reacción se monitorizó periódicamente vía análisis de GC de los contenidos del tubo de muestreo de gases. Se cargaron 20 ml de catalizador en el reactor Monel. El 244fa se hizo pasar sobre cada catalizador a un caudal de 12 g/hora a una temperatura de 350°C.

25 Como se muestra en la Tabla 3, todos los catalizadores de cloruros metálicos mono- y bivalentes proporcionaron una selectividad por 1234ze(E+Z) mayor que 80% y una selectividad por 1233zd(E+Z) menor que 20%, indicando que estos catalizadores son más activos para la deshidrocloración de 244fa que su deshidrofluoración. En comparación, los catalizadores de cloruros metálicos monovalentes son más selectivos para formar 1234ze(E+Z) que los de cloruros metálicos bivalentes. La conversión de 244fa mayor que 90% se logró sobre los siguientes catalizadores: 10,0% en peso de LiCl/C , 10,0% en peso de KCl/C , y 10,0% en peso de MgCl_2/C .

RESTO DE LA PÁGINA DEJADA EN BLANCO INTENCIONADAMENTE

Tabla 3 – Deshidrohalogenación de 244fa sobre catalizadores de cloruros metálicos a 350°C

Catalizador	Conversión, % 244fa	Selectividad, %			
		1234ze(E+Z)	245fa	1233zd(E+Z)	otros
10,0 % en peso de LiCl/C	96,2	95,2	0,0	4,4	0,4
10,0 % en peso de KCl/C	97,9	94,4	0,0	4,9	0,7
10,0 % en peso de MgCl_2/C	99,3	92,9	0,0	6,7	0,4
10,0 % en peso de NiCl_2/C	89,3	93,4	0,0	5,4	1,2
10,0 % en peso de CuCl_2/C	28,5	83,8	0,0	13,0	3,2

30 Ejemplo 7: Isomerización de HCFO-1233zd(Z)

35 La conversión de 1233zd(Z) en 1233zd(E) se llevó a cabo usando un reactor Monel™ (ID 2 pulgadas, longitud 32 pulgadas) equipado con un precalentador Monel™ (ID 1 pulgada, longitud 32 pulgadas) que se llenó con una malla de níquel para potenciar la transferencia de calor. El reactor se llenó con 1,5 l de catalizador de Cr_2O_3 fluorado peletizado. La malla de níquel se colocó en la parte superior y en la parte inferior del reactor para soportar el catalizador. En el centro del reactor se insertó un termopar de múltiples puntos. Se introdujo una alimentación que contiene alrededor de 10,0% en peso de 1233zd(E) y 86,3% en peso de 1233zd(Z) al reactor a un caudal de 0,7

lb/h. La alimentación se vaporizó antes de entrar en el precalentador del reactor. La temperatura del reactor para este experimento varió entre 100°C y 200°C. El gradiente de temperatura a lo largo del reactor nunca excedió de 3°C a 5°C. Se tomaron muestras de los productos de reacción cada hora, y el análisis de GC de esas muestras se da en la Tabla 4.

5 RESTO DE LA PÁGINA DEJADA EN BLANCO INTENCIONADAMENTE

Tabla 4

Temperatura de reacción °C	Porcentaje de área mediante GC		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otros
Inicial	10,0	86,3	3,7
103	69,6	27,9	2,5
104	69,8	27,9	2,4
128	70,2	27,6	2,2
128	65,0	32,8	2,2
128	62,8	35,0	2,2
128	60,9	36,9	2,2
151	60,8	37,1	2,1
151	61,8	36,2	2,0
151	62,4	35,6	2,0
151	58,9	39,0	2,1
181	62,2	35,8	2,0
199	68,3	29,4	2,3

Ejemplo 8: Isomerización de HFO-1234ze(Z)

10 Se usaron tres tipos diferentes de catalizadores, a saber, óxido metálico fluorado, fluoruro o fluoruros metálicos, y metal soportado, para la isomerización de cis-1234ze en el Ejemplo 7. Se usó un reactor Monel cilíndrico de ¾ pulgadas de diámetro sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas. Las temperaturas del proceso se registraron usando un termopar de múltiples puntos colocado en el interior del reactor y dentro del lecho catalítico. La distancia entre dos puntos de sonda adyacentes es 4 pulgadas. El catalizador se cargó de tal manera que su lecho está dentro de dos puntos de sonda adyacentes. El orgánico se alimentó en el fondo del reactor montado verticalmente, y se vaporizó antes de alcanzar el lecho catalítico. Los gases efluentes se hicieron pasar a través de un tubo de muestreo de gases, y el progreso de la reacción se monitorizó periódicamente vía análisis de GC de los contenidos del tubo de muestreo de gases.

15 En cada caso, se usaron 20 cc de catalizador. Se hizo fluir una mezcla de 85,3% de 1234ze(Z) y 14,7% de 245fa sobre el catalizador a un caudal de 12 g/h. Para un catalizador específico, se escogió cuidadosamente una temperatura de reacción adecuada de manera que no se produce casi ninguna reacción de deshidrofluoración para el 245fa incluido en la alimentación. Como se muestra en la Tabla 5, todos los catalizadores excepto 0,5% en peso de Co/AC enunciados en la Tabla 5 proporcionaron una actividad elevada (conversión de 1234ze(Z) de > 80%) y una selectividad elevada por 1234ze(E) (> 95%) durante la isomerización de 1234ze(Z). El catalizador de 0,5% en peso de Co/AC mostró una actividad moderada (45% de conversión de 1234ze(Z)) y una selectividad elevada por 1234ze(E) (alrededor de 98%).

Tabla 5 – Isomerización de HFO-1234ze(Z) sobre diversos catalizadores

Catalizador	Temp. de reacción. (°C)	conversión, % 1234ze(Z)	selectividad, % 1234ze(E)
Cr ₂ O ₃ fluorado	100	91,0	100,0
AlF ₃	200	85,2	99,3

Catalizador	Temp. de reacción. (°C)	conversión, % 1234ze(Z)	selectividad, % 1234ze(E)
0,5 % en peso de Co/AC	350	45,0	98,2
Condiciones de reacción: 20 cc de catalizador, 12 g/h de 85,3% 1234ze(Z) /14,7% 245fa, 1 atm			

Ejemplo 9: Recuperación de HF

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro a partir de una mezcla de HF, 1233zd(E), y 244fa según ciertas realizaciones preferidas de la presente invención.

- 5 Una mezcla que consiste en alrededor de 30% en peso de 1233zd(E), 40% en peso de 244fa, y alrededor de 30% en peso de HF se vaporiza y se alimenta al fondo de una columna empaquetada a un caudal de alimentación de alrededor de 1,32 kg (2,9 lbs.) por hora durante alrededor de 4 horas. Una corriente de alrededor de 80% en peso de ácido sulfúrico (80/20 H₂SO₄/H₂O) con alrededor de 2% de HF disuelto en ella se alimenta de forma continua a la parte superior de la misma columna empaquetada, a un caudal de alimentación de alrededor de 2,54 kg (5,6 lbs.)
- 10 por hora durante el mismo marco de tiempo. Una corriente gaseosa que sale de la parte superior de la columna comprende 1233zd(E) y 244fa con menos de 1,0% en peso de HF en ella. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en los fondos de la columna aumenta de 2,0% en peso hasta alrededor de 15% en peso.

- 15 Los fondos de la columna que contienen ácido sulfúrico y alrededor de 15% en peso de HF se recogen y se cargan a una vasija forrada de teflón de 7,57 litros (2 galones). La mezcla se calienta hasta alrededor de 140°C para vaporizar y eliminar el producto de HF, que se recoge. El producto de HF recogido contiene alrededor de 6000 ppm de agua y 500 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contiene alrededor de 500 ppm de TOC (carbono orgánico total).

El HF recogido de la destilación instantánea se destila en una columna de destilación y se recupera HF anhidro. El HF anhidro recuperado contiene menos de 50 ppm de impurezas de azufre y menos de 100 ppm de agua.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación integrado para coproducir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa), trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)), y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)), que comprende las etapas:
 - 5 (a) hacer reaccionar 240fa, o un derivado del mismo seleccionado de 1,1,3,3-tetracloropropeno y 1,3,3,3-tetracloropropeno, con HF en presencia de un catalizador para formar una mezcla que contiene HCl, HF, una mezcla orgánica de 244fa, 245fa, 1233zd y 1234ze;
 - (b) eliminar el HCl y HF de la mezcla de la etapa (a) y hacer reaccionar entonces la mezcla orgánica con HCl en presencia de un catalizador para convertir los compuestos de olefinas insaturadas en una mezcla de compuestos de alcanos saturados que incluye 243fa, 244fa y 245fa;
 - 10 (c) aislar y purificar el 245fa de la mezcla de compuestos de alcanos saturados;
 - (d) deshidroclorar el 243fa y 244fa en la mezcla de compuestos de alcanos saturados para formar 1233zd y 1234ze, respectivamente, y
 - (e) aislar y purificar los productos de trans-1234ze y trans-1233zd generados en la etapa (d).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) se realiza en un reactor de fase líquida.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el reactor de fluoración de fase líquida se carga en primer lugar con catalizador de cloruro metálico.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el catalizador de cloruro metálico se selecciona del grupo que comprende $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, y su combinación.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el catalizador de cloruro metálico comprende una combinación de $SbCl_5$ y $TiCl_4$.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende además la etapa (b1) que elimina cantidades en trazas de compuestos insaturados presentes después de la etapa (b).
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la etapa (b1) se realiza usando fotocloración.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza en un reactor de fase líquida.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el reactor de fase líquida se carga con un catalizador líquido que incluye disoluciones o suspensiones de cloruros metálicos tales como cloruro de aluminio, cloruro férrico, cloruro de estaño, cloruro de galio, cloruro de cobalto, cloruro de níquel, cloruro de cinc, y sus diversas combinaciones.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza en un reactor de fase gaseosa.