

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 720**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20	(2006.01)
C07C 17/23	(2006.01)
C07C 21/18	(2006.01)
B01J 23/26	(2006.01)
B01J 27/10	(2006.01)
C07C 19/10	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)
C07C 21/04	(2006.01)
C07C 19/01	(2006.01)
C07C 17/35	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2011 PCT/US2011/028608**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11119388**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2011 E 11759924 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2552874**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

11.03.2011 US 201113045893
26.03.2010 US 317868 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TUNG, HSUEH SUNG y
WANG, HAIYOU

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 606 720 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de hexafluoro-2-buteno.

Antecedentes de la invención

5 El hexafluoro-2-buteno (HFO-1336) es un agente de soplado, refrigerante y disolvente con bajo potencial de calentamiento global. El documento WO2007/059468 describe la preparación del hexafluoro-2-buteno a partir del 2,4,4,4-tetracloro-1,1,1-trifluorobutano.

Resumen de la invención

10 La presente invención proporciona un procedimiento nuevo y económico para producir hexafluoro-2-buteno (HFO-1336) a partir de materiales de partida fácilmente disponibles, tetracloruro de carbono (CCl_4) y etileno. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que el hexafluoro-2-buteno se produce a través de varios productos intermedios posibles que incluyen $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{Cl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$. El isómero trans producido por esta tecnología se puede isomerizar al isómero cis mediante un catalizador de isomerización seleccionado acertadamente.

15 Una realización de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de hexafluoro-2-buteno que comprende las etapas de:

(a) poner en contacto tetracloruro de carbono con etileno en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y formar una corriente de producto que comprende 1,1,1,3-tetracloropropano,

20 (b) deshidroclorar el 1,1,1,3-tetracloropropano formado en la etapa (a) en ausencia o presencia de un catalizador de deshidrocloración en condiciones eficaces para formar una corriente de producto que comprende 3,3,3-tricloro-1-propeno y/o 1,1,3-tricloro-1-propeno,

25 (c) poner en contacto tetracloruro de carbono con el 3,3,3-tricloro-1-propeno y/o 1,1,3-tricloro-1-propeno formado en la etapa (b) en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y para formar una corriente de producto que comprende 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano,

(d) poner en contacto HF con el 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano obtenido en la etapa (c) en presencia o ausencia de un catalizador de fluoración en condiciones eficaces para facilitar una reacción de fluoración y para formar una corriente de producto que comprende cis- y trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano,

30 (e) opcionalmente deshidroclorar el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano, en presencia o ausencia de un catalizador de deshidrocloración en condiciones eficaces para formar una corriente que comprende una mezcla de cis- y trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, y

35 (f) opcionalmente, después de aislar el producto cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno del trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, poner en contacto el trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno con un catalizador de isomerización en condiciones eficaces para formar el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, preferiblemente en cantidades sustanciales.

Opcional pero preferiblemente, las etapas (a), (b) y (c) descritas antes se combinan en una reacción, proporcionando así otra realización de la presente invención, en concreto un procedimiento que comprende las etapas de:

40 (a) poner en contacto tetracloruro de carbono con etileno en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y formar una corriente de producto que comprende 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano, y

(b) poner en contacto HF con el 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano formado en la etapa (a) en condiciones eficaces para facilitar una reacción de fluoración y para formar una corriente de mezcla de productos que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano y aislar el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno de la misma.

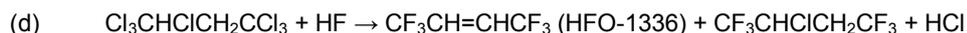
Descripción detallada de la invención

45 Partiendo de tetracloruro de carbono y etileno, el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336) se puede preparar por las siguientes etapas de reacción:

(a) $\text{CCl}_4 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCC-250)

(b) $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ y/o $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$

(c) $\text{CCl}_4 + \text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ y/o $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$



5 Las reacciones de las etapas (a), (b) y (c) se pueden llevar a cabo en un recipiente de reacción. En general se producen dos isómeros, es decir, *cis*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ y *trans*- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, durante las reacciones de las etapas (d) y (e). El isómero *cis* es el producto deseado en algunas aplicaciones. Con el fin de aumentar el rendimiento en un solo paso del isómero *cis*, el isómero *trans*-1336 se puede isomerizar al *cis*-1336 con la ayuda de un catalizador de isomerización, en otra etapa opcional (f):



Descripciones detalladas del procedimiento

10 Etapa (a): $\text{CCl}_4 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCC-250)

En esta etapa, el tetracloruro de carbono se hace reaccionar con etileno en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico, en condiciones eficaces para facilitar la reacción de adición y formar una corriente de producto que comprende 1,1,1,3-tetracloropropano.

15 En una realización preferida, el complejo de catalizador metálico tiene un punto de ebullición mayor que el del producto 1,1,1,3-tetracloropropano, el metal es un metal de transición seleccionado de un grupo que consiste en cobre y hierro, y el ligando orgánico se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias y secundarias que tienen una cadena principal de 4 o más átomos de carbono, nitritos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono, amidas que tienen una cadena principal de 2 o más átomos de carbono, y fosfatos o fosfitos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono. En particular, se proporcionan combinaciones preferidas de catalizadores y ligandos orgánicos en la tabla 1. También pueden funcionar muy bien mezclas de las combinaciones anteriores (p. ej., mezcla de 17 y 18).

Tabla 1

Combinación 1	Complejos preferidos	
	Catalizador	Ligando orgánico
1	Cloruro cuproso	t-alquilamina
2	Cloruro cuproso	t-butilamina
3	Cloruro cuproso	p-alquilamina
4	Cloruro cuproso	Estearilamina
5	Cloruro cuproso	Laurilamina
6	Cloruro cuproso	Ciclohexilamina
7	Cloruro cuproso	Octilamina
8	Cloruro cuproso	2-etilhexilamina
9	Cloruro cuproso	2-octilamina
10	Cloruro cuproso	Terc-octilamina
11	Cloruro cuproso	Diaminododecano $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2$
12	Polvo de hierro	Fosfato de tributilo
13	Polvo de hierro	Hexametilenfosforamida
14	Polvo de hierro	Fosfato de trifenilo
15	Cloruro férrico	Fosfato de tributilo
16	Polvo de hierro/Cloruro férrico	Fosfato de trietilo
17	Polvo de hierro/Cloruro férrico	Fosfato de trimetilo
18	Cloruro ferroso	Fosfato de tributilo
19	Cloruro ferroso	Fosfato de trifenilo

25 El complejo de catalizador se usa en una cantidad suficiente para catalizar la reacción del tetracloruro de carbono y etileno. Preferiblemente, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5% en peso.

30 Para lograr selectividad y rendimientos favorables, se prefiere lograr una buena mezcla de al menos una parte del complejo de catalizador en las reacciones. Para este fin, el catalizador se puede añadir al reactor que contiene el tetracloruro de carbono, etileno y ligando orgánico, o se pueden añadir el tetracloruro de carbono y etileno a un reactor que contiene el catalizador y un ligando orgánico.

La reacción debe llevarse a cabo en condiciones de operación suficientes para realizar la reacción de adición del tetracloruro de carbono y etileno en un procedimiento continuo. Las temperaturas de reacción pueden estar en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 180°C, y preferiblemente, de aproximadamente 50°C a

aproximadamente 110°C. La presión de la reacción típicamente se mantiene retirando una corriente de producto que contiene el producto HCC-250 del reactor. En general, la presión debe mantenerse para lograr los tiempos de contacto deseados. Se ha encontrado que se prefieren presiones de reacción de aproximadamente 0,07 kg/cm² (1 psig) a aproximadamente 28 kg/cm² (400 psig), mientras que son incluso más preferidas presiones de aproximadamente 3,5 (50) a aproximadamente 14 kg/cm² (200 psig). Los tiempos de contacto tienden a variar de acuerdo con el catalizador usado y las condiciones de reacción. Se han obtenido resultados adecuados con tiempos de contacto de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 10 horas, y preferiblemente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas. Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a columna(s) de destilación para la separación orgánica.

10 Etapa (b): $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ y/o $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$

En esta etapa, se alimenta $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ a un reactor de fase de vapor (reactor de deshidrocloración) para ser deshidroclorado con la ayuda de un catalizador de deshidrocloración para dar el producto intermedio deseado $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. La corriente de efluente que sale del reactor puede comprender opcionalmente componentes adicionales, tales como $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ sin reaccionar, HCl, y $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$.

15 Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos de metal halogenados, metales neutros (o estado de oxidación cero) o aleación metálica, o carbón activado a granel o en forma soportada. En los catalizadores de haluros metálicos o de óxidos metálicos, los metales componentes incluyen, pero no se limitan a Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , y Cs^+ . Los halógenos componentes incluyen, pero no se limitan a F^- , Cl^- , Br^- , y I^- . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, en particular los que usan HF, F_2 , HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 , HI, y I_2 como la fuente de halogenación. En los catalizadores de aleación de metal y metal neutro, es decir, valencia cero, los metales útiles incluyen, pero no se limitan a Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn, y combinaciones de los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones de metales incluyen, pero no se limitan a SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600, e Inconel 625.

25 La deshidrocloración se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia o ausencia de un agente oxidante. Los ejemplos útiles de agentes oxidantes incluyen, pero no se limitan a oxígeno y dióxido de carbono. El uso de un agente oxidante puede prolongar la vida del catalizador. El agente oxidante puede ser puro o diluido con un gas inerte tal como nitrógeno antes de introducirlo en el reactor. El nivel del agente oxidante en general es de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en volumen, y preferiblemente de aproximadamente 2% a 5% en volumen basado en el volumen de la alimentación orgánica.

35 Las temperaturas de la reacción pueden estar en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C. La presión de la reacción es preferiblemente de aproximadamente 0 a 10,55 kg/cm² (150 psig). Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a un lavador cáustico o a una columna de destilación para separar el subproducto de HCl para producir un producto orgánico exento de ácido que, opcionalmente, puede someterse a purificación adicional.

Etapa (c): $\text{CCl}_4 + \text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ y/o $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

40 En esta etapa, el tetracloruro de carbono se hace reaccionar con $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ y/o $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y para formar una corriente de producto que comprende $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$.

45 En realizaciones preferidas, el complejo de catalizador metálico tiene un punto de ebullición mayor que el del producto $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$, el metal es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en cobre y hierro, y el ligando orgánico se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias y secundarias que tienen una cadena principal de 4 o más átomos de carbono, nitritos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono, amidas que tienen una cadena principal de 2 o más átomos de carbono, y fosfatos o fosfitos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono. En particular, se proporcionan combinaciones preferidas de catalizadores y ligandos orgánicos en la tabla 2. También pueden funcionar muy bien mezclas de las combinaciones anteriores (p. ej., mezcla de 17 y 18).

Tabla 2

Combinación 1	Complejos preferidos	
	Catalizador	Ligando orgánico
1	Cloruro cuproso	t-alkilamina
2	Cloruro cuproso	t-butilamina
3	Cloruro cuproso	p-alkilamina
4	Cloruro cuproso	Estearilamina
5	Cloruro cuproso	Laurilamina
6	Cloruro cuproso	Ciclohexilamina
7	Cloruro cuproso	Octilamina
8	Cloruro cuproso	2-etilhexilamina
9	Cloruro cuproso	2-octilamina
10	Cloruro cuproso	Terc-octilamina
11	Cloruro cuproso	Diaminododecano C ₁₂ H ₂₈ N ₂
12	Polvo de hierro	Fosfato de tributilo
13	Polvo de hierro	Hexametilfosforamida
14	Polvo de hierro	Fosfato de trifenilo
15	Cloruro férrico	Fosfato de tributilo
16	Polvo de hierro/Cloruro férrico	Fosfato de trietilo
17	Polvo de hierro/Cloruro férrico	Fosfato de trimetilo
18	Cloruro ferroso	Fosfato de tributilo
19	Cloruro ferroso	Fosfato de trifenilo

5 El complejo de catalizador se usa en una cantidad suficiente para catalizar la reacción del tetracloruro de carbono y CCl₃CH=CH₂ y/o CCl₂=CHCH₂Cl. Preferiblemente, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5% en peso.

10 Para lograr selectividad y rendimientos favorables, se prefiere lograr una buena mezcla de al menos una parte del complejo de catalizador en las reacciones. Para este fin, el catalizador se puede añadir al reactor que contiene el tetracloruro de carbono, CCl₃CH=CH₂ y/o CCl₂=CHCH₂Cl y ligando orgánico, o se pueden añadir el tetracloruro de carbono y CCl₃CH=CH₂ y/o CCl₂=CHCH₂Cl a un reactor que contiene el catalizador y el ligando orgánico.

15 La reacción debe llevarse a cabo en condiciones de operación suficientes para realizar la reacción de adición del tetracloruro de carbono y CCl₃CH=CH₂ y/o CCl₂=CHCH₂Cl en un procedimiento continuo. Las temperaturas de reacción pueden estar en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 180°C, y preferiblemente, de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C. La presión de la reacción típicamente se mantiene retirando una corriente de producto que contiene el producto CCl₃CHClCH₂CCl₃ del reactor. En general, la presión debe mantenerse para lograr los tiempos de contacto deseados. Se ha encontrado que se prefieren presiones de reacción de aproximadamente 0,07 kg/cm² (1 psig) a aproximadamente 28 kg/cm² (400 psig), mientras que son incluso más preferidas presiones de aproximadamente 3,5 (50 psig) a aproximadamente 14 kg/cm² (200 psig). Los tiempos de contacto tienden a variar de acuerdo con el catalizador usado y las condiciones de reacción. Se han obtenido resultados adecuados con tiempos de contacto de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 10 horas, y preferiblemente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas. Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a columna(s) de destilación para la separación orgánica.

Opcionalmente, pero preferiblemente, las etapas (a), (b) y (c) se combinan en una etapa de reacción (a)', en la que el CCl₃CHClCH₂CCl₃ se sintetiza directamente a partir de tetracloruro de carbono y etileno.

25 Etapa (a)': CCl₄ + CH₂=CH₂ → CCl₃CHClCH₂CCl₃

En esta etapa, el tetracloruro de carbono se hace reaccionar con etileno en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y formar una corriente de producto que comprende CCl₃CHClCH₂CCl₃.

30 En una realización preferida, el complejo de catalizador metálico tiene un punto de ebullición mayor que el del producto CCl₃CHClCH₂CCl₃, el metal es un metal de transición seleccionado de un grupo que consiste en cobre y hierro, y el ligando orgánico se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias y secundarias que tienen una cadena principal de 4 o más átomos de carbono, nitritos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono, amidas que tienen una cadena principal de 2 o más átomos de carbono, y fosfatos o fosfitos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono. En particular, se proporcionan combinaciones preferidas de catalizadores y ligandos orgánicos en la tabla 3. También pueden funcionar muy bien mezclas de los complejos de la tabla 2 (p. ej., mezcla de 17 y 18).

Tabla 3

Combinación 1	Complejos preferidos	
	Catalizador	Ligando orgánico
1	Cloruro cuproso	t-alquilamina
2	Cloruro cuproso	t-butilamina
3	Cloruro cuproso	p-alquilamina
4	Cloruro cuproso	Estearilamina
5	Cloruro cuproso	Laurilamina
6	Cloruro cuproso	Ciclohexilamina
7	Cloruro cuproso	Octilamina
8	Cloruro cuproso	2-etilhexilamina
9	Cloruro cuproso	2-octilamina
10	Cloruro cuproso	Terc-octilamina
11	Cloruro cuproso	Diaminododecano C ₁₂ H ₂₈ N ₂
12	Polvo de hierro	Fosfato de tributilo
13	Polvo de hierro	Hexametilenfosforamida
14	Polvo de hierro	Fosfato de trifenilo
15	Cloruro férrico	Fosfato de tributilo
16	Polvo de hierro/Cloruro férrico	Fosfato de trietilo
17	Polvo de hierro/Cloruro férrico	Fosfato de trimetilo
18	Cloruro ferroso	Fosfato de tributilo
19	Cloruro ferroso	Fosfato de trifenilo

5 El complejo de catalizador se usa en una cantidad suficiente para catalizar la reacción del tetracloruro de carbono y etileno. Preferiblemente, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5% en peso.

10 Para lograr selectividad y rendimientos favorables, se prefiere lograr una buena mezcla de al menos una parte del complejo de catalizador en las reacciones. Para este fin, el catalizador se puede añadir al reactor que contiene el tetracloruro de carbono, etileno y ligando orgánico, o se pueden añadir el tetracloruro de carbono y etileno a un reactor que contiene el catalizador y el ligando orgánico.

15 La reacción debe llevarse a cabo en condiciones de operación suficientes para realizar la reacción de adición del tetracloruro de carbono y etileno en un procedimiento continuo. Las temperaturas de reacción pueden estar en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 180°C, y preferiblemente, de aproximadamente 50°C a aproximadamente 110°C. La presión de la reacción típicamente se mantiene retirando una corriente de producto que contiene el producto CCl₃CHClCH₂CCl₃ del reactor. En general, la presión debe mantenerse para lograr los tiempos de contacto deseados. Se ha encontrado que se prefieren presiones de reacción de aproximadamente 0,07 kg/cm² (1 psig) a aproximadamente 28 kg/cm² (400 psig), mientras que son incluso más preferidas presiones de aproximadamente 3,5 (50) a aproximadamente 14 kg/cm² (200 psig). Los tiempos de contacto tienden a variar de acuerdo con el catalizador usado y las condiciones de reacción. Se han obtenido resultados adecuados con tiempos de contacto de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 10 horas, y preferiblemente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas. Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a columna(s) de destilación para la separación orgánica.

Etapa (d): CCl₃CHClCH₂CCl₃ + HF → CF₃CH=CHCF₃ (HFO-1336) + CF₃CHClCH₂CF₃ + HCl

25 En esta etapa, se hace reaccionar HF con el 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano formado en la etapa (d) en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones eficaces para facilitar una reacción de fluoración y para formar una corriente de producto que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano. La corriente de efluente que sale del reactor puede comprender opcionalmente componentes adicionales, tales como HF sin reaccionar y CF₃CHClCH₂CF₃. El procedimiento de fluoración se puede llevar a cabo en una fase de vapor o una fase líquida.

30 En la fluoración en fase de vapor el HF (fluoruro de hidrógeno gaseoso) se alimenta de forma continua a través del lecho del catalizador. Después de un tiempo corto con solo la corriente de alimentación de HF, se alimenta CCl₃CHClCH₂CCl₃ de forma continua a través del lecho catalítico con una relación molar de CCl₃CHClCH₂CCl₃/HF de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:30 y preferiblemente de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:20. La reacción entre el HF y CCl₃CHClCH₂CCl₃ se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 500°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C; y a una presión de aproximadamente 0,35 kg/cm² (5 psig) a aproximadamente 14 kg/cm² (200 psig, libras por pulgada cuadrada manométricas), preferiblemente de aproximadamente 1,4 kg/cm² (20 psig) a aproximadamente 7 kg/cm² (100 psig). Los catalizadores sólidos de la fase de vapor adecuados incluyen, pero no se limitan a cromo, aluminio, cobalto,

manganeso, óxidos de níquel y hierro, hidróxidos, haluros, oxihaluros, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas.

Se prefieren los óxidos de cromo (III) tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo siendo el más preferido el óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo (Cr_2O_3) es un material disponible en el comercio que se puede adquirir en una variedad de tamaños de partículas. El catalizador se puede soportar sobre un sustrato, tal como sobre carbón activado, o puede no estar soportado o estar solo. Además del carbón activado, los soportes de catalizador útiles incluyen: alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, óxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinotérreos fluorados, óxido de cinc, fluoruro de cinc, óxido de estaño y fluoruro de estaño. Opcional pero preferiblemente, los catalizadores de óxido metálico se someten a tratamiento de fluoración en flujo de HF a temperaturas suficientemente altas antes de la reacción.

En la fluoración en fase líquida, se carga un catalizador de fluoración en fase líquida en una forma líquida en un reactor y opcionalmente se activa con HF. La lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, haluros de metales de transición, óxidos de metales de transición, haluros de metales del grupo IVb, haluros de metales del grupo Vb, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son un haluro de antimonio, un haluro de estaño, un haluro de tántalo, un haluro de titanio, un haluro de niobio, y haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos específicos no exclusivos de los catalizadores de fluoración en fase líquida son SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , TiCl_4 , NbCl_5 , MoCl_6 , FeCl_3 , una especie fluorada de SbCl_5 , una especie fluorada de SbCl_3 , una especie fluorada de SnCl_4 , una especie fluorada de TaCl_5 , una especie fluorada de TiCl_4 , una especie fluorada de NbCl_5 , una especie fluorada de MoCl_6 , una especie fluorada de FeCl_3 , o combinaciones de los mismos. El pentacloruro de antimonio es el más preferido.

El catalizador activado después se calienta a la temperatura de reacción deseada de aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C , preferiblemente de aproximadamente 50°C a aproximadamente 120°C ; y la presión se mantiene entre aproximadamente $1,05 \text{ kg/cm}^2$ (15 psig) a aproximadamente 14 kg/cm^2 (200 psig), preferiblemente de aproximadamente $3,5 \text{ kg/cm}^2$ (50 psig) a aproximadamente $12,3 \text{ kg/cm}^2$ (175 psig). Después de un tiempo corto con solo alimentación de HF, se alimenta continuamente una corriente de alimentación de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ a través del catalizador en una relación molar de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3/\text{HF}$ de aproximadamente 1:6 a aproximadamente 1:30 y preferiblemente de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:20. Si es necesario, los catalizadores se pueden mantener activados por la adición continua o discontinua de Cl_2 o un agente de oxidación similar.

La reacción de fluoración se lleva a cabo preferiblemente para lograr una conversión de aproximadamente 70% o más, preferiblemente de aproximadamente 90% o más, y los más preferiblemente de aproximadamente 93% o más. La selectividad lograda para $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ preferiblemente es de aproximadamente 60% o más y lo más preferiblemente de aproximadamente 80% o más.

La fluoración se lleva a cabo preferiblemente en un recipiente de reacción resistente a la corrosión. Los ejemplos de materiales resistentes a la corrosión son Hastelloy, níquel, Incoloy, Inconel, Monel y revestimientos de fluoropolímero. El recipiente puede tener un lecho de catalizador fijo o contener catalizador líquido. Si se desea, se pueden usar gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante la operación. Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a un lavador cáustico o a una columna de destilación o a un extractor para separar el subproducto del HCl y HF no convertido para producir un producto orgánico exento de ácido que, opcionalmente, se puede someter a más purificación.

Etapa (e): $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336)

En esta etapa, el $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$, formado en la etapa (d) como subproducto, se alimenta a un reactor de fase de vapor (que contiene un catalizador de deshidrocloración) para ser deshidroclorado para hacer el producto deseado HFO-1336.

Los catalizadores pueden ser haluros de metales, óxidos de metales halogenados, metales neutros (o estado de oxidación cero) o aleación metálica, o carbón activado a granel o en forma soportada. En los catalizadores de haluros metálicos o de óxidos metálicos, los metales componentes incluyen, pero no se limitan a Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , y Cs^+ . Los halógenos componentes incluyen, pero no se limitan a F, Cl, Br, y I. Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, en particular los que usan HF, F_2 , HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 , HI, y I_2 como la fuente de halogenación.

En los catalizadores de aleaciones de metales y metal neutro, es decir, valencia cero, los metales útiles incluyen, pero no se limitan a Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn, y combinaciones de los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones de metales incluyen, pero no se limitan a SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600, e Inconel 625.

La deshidrocloración se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia o ausencia de un agente oxidante. Los ejemplos útiles de agentes oxidantes incluyen, pero no se limitan a oxígeno y dióxido de carbono. El uso de un

agente oxidante puede prolongar la vida del catalizador. El agente oxidante puede ser puro o diluirse con un gas inerte tal como nitrógeno antes de introducirlo en el reactor. El nivel del agente oxidante en general es de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en volumen, y preferiblemente de aproximadamente 2% a 5% en volumen basado en el volumen de la alimentación orgánica.

- 5 Las temperaturas de la reacción pueden estar en el intervalo de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 500°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 250°C a aproximadamente 400°C. La presión de la reacción es preferiblemente de aproximadamente 0 a 10,55 kg/cm² (150 psig). Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a un lavador cáustico o a una columna de destilación para separar el subproducto de HCl para producir un producto orgánico exento de ácido que, opcionalmente, puede someterse a purificación adicional.

Etapa (f): trans-1336 → cis-1336

- 15 En general se producen dos isómeros, es decir, cis-CF₃CH=CHCF₃ y trans-CF₃CH=CHCF₃, durante las reacciones de las etapas (d) y (e). Cuando el isómero cis es el producto deseado, para aumentar el rendimiento del paso único del isómero cis, el trans-1336 opcional pero preferiblemente se isomeriza al cis-1336 en un reactor de fase de vapor que contiene un catalizador de isomerización. Si se prefiere el isómero trans, se puede usar una reacción de isomerización similar para enriquecer la corriente de producto con más trans-1336.

- 20 Se pueden usar tres clases de catalizadores, en concreto, óxidos de metales halogenados, haluros de metales ácidos de Lewis, y metales de valencia cero, como catalizadores de isomerización. Para catalizadores que son catalizadores de óxido de metales halogenados (que a menudo se denominan en la presente memoria por conveniencia catalizadores HMO) y catalizadores ácidos de Lewis (que a veces se denominan en la presente memoria por conveniencia catalizadores LA), en general se prefiere que los catalizadores incluyan un metal de transición o Al, y preferiblemente cuando está presente un metal de transición se selecciona del grupo que consiste en metales de transición con un número atómico de aproximadamente 21 a aproximadamente 57, y combinaciones de estos.

- 25 De entre los metales de transición para usar en catalizadores HMO y LA, se prefieren metales del grupo VIB en algunas realizaciones, siendo el Cr especialmente preferido de entre este grupo. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen un componente de metal de transición, el metal preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en Cr, Mo, V, Nb, Fe, La, Ni, Zn y combinaciones de estos. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen componente de metal de tierra rara, el metal preferiblemente es Ce. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen componente de metal boro, el metal se selecciona preferiblemente de Al, Ti y combinaciones de estos. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen componente de metal alcalinotérreo, el metal preferiblemente es Mg. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen componentes de metales alcalinos, el metal se selecciona preferiblemente de Li, Na, K y combinaciones de estos. Con respecto a catalizadores de metales neutros (que a menudo se denominan en la presente memoria por conveniencia catalizadores NM), en general se prefiere que los catalizadores incluyan uno o más metales de transición seleccionados de los grupos VII y IB, siendo el Co y el Pd preferidos en algunas realizaciones.

- 35 En realizaciones preferidas, las temperaturas de reacción pueden estar en el intervalo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 600°C, preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 300°C. Está contemplado también que se puedan usar una amplia variedad de presiones en relación con el procedimiento de la presente invención. No obstante, en algunas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión en el intervalo de un vacío de aproximadamente 5 torr a aproximadamente 14 kg/cm² (200 psig). También está contemplado que se puede usar una amplia variedad de tiempos de contacto para las reacciones preferidas de la presente invención. No obstante, en algunas realizaciones preferidas, el tiempo de permanencia es de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 600 segundos.

- 40 Un aspecto de realizaciones preferidas de la presente invención incluye convertir la forma trans-1336 en la forma cis, preferiblemente con una conversión de al menos aproximadamente 1 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 50%, logrando al mismo tiempo preferiblemente una selectividad de la forma cis del compuesto que es al menos aproximadamente 80%, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 95%, y en algunas realizaciones muy preferidas al menos aproximadamente 98%.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención, Sin embargo debe indicarse que la invención no está limitada a los detalles específicos expuestos en los ejemplos.

Ejemplo 1:

- 55 Producción de CCl₃CH₂CH₂Cl (HCC-250) a partir de tetracloruro de carbono y etileno

En un reactor de flujo de pistón de 1,27 cm (0,5 pulgadas) por 101,6 cm (40 pulgadas) que tiene alambres de hierro de relleno, se alimenta una mezcla de etileno y tetracloruro de carbono (50/50% en moles) a aproximadamente 1,5

g/min. También se alimenta al reactor una mezcla de catalizador de cloruro férrico, fosfato de tributilo y tetracloruro de carbono, que se prepara en un tanque de premezcla de catalizador (2 litros), simultáneamente a aproximadamente 2 g/min. El reactor funciona de 80°C a 100°C y se controla a aproximadamente de 2,1 kg/cm² (30 psig) a 7 kg/cm² (100 psig). El efluente del reactor de flujo de pistón se alimenta a una columna de destilación que funciona con vacío, por ejemplo a 30 mm de Hg, y de aproximadamente 50°C a 60°C. El tetracloruro de carbono sin reaccionar con cantidades en trazas de etileno se separan por destilación de esta columna de destilación, se condensan y se alimentan al tanque de premezcla de catalizador. La mezcla de la parte inferior de esta destilación se alimenta a una segunda destilación que funciona con vacío, a aproximadamente 50 mm de Hg y de 80°C a 90°C. El producto HCC-250 bruto se recoge de la parte superior de la columna. La mezcla de la parte inferior que contiene la mezcla de catalizador, cloruro férrico, cloruro ferroso y fosfato de tributilo se vuelve a alimentar al tanque de premezcla de catalizador, y posteriormente se vuelve a reciclar al reactor. El HCC-250 bruto contiene 1,4 gramos de HCC-250. El rendimiento es mayor de 90%.

Ejemplo 2:

Producción de $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

Se usa un reactor cilíndrico Monel de DI de 1,9 cm (3/4 pulgada) sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas en la reacción de deshidrocloración de HCC-250. Las temperaturas del procedimiento se registran usando un termopar de 5 puntos colocado dentro del reactor y a través del lecho catalítico. Se cargan 20 cc de catalizador de FeCl_3 /carbón al 5% en el reactor. Se alimenta HCC-250 en la parte inferior del reactor montado en vertical a una velocidad de 12 g/h y se vaporiza antes de llegar al lecho catalítico. La reacción se lleva a cabo a 350°C y 1 atm. Los gases efluentes se pasan por un tubo de muestra de gas de modo que el progreso de la reacción se sigue periódicamente por análisis de GC de los contenidos del tubo de muestra de gas. Los análisis indican que los gases efluentes contienen aproximadamente 92% de $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, aproximadamente 3% de $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ y aproximadamente 5% de HCC-250.

Ejemplo 3:

25 Producción de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

En un autoclave revestido de vidrio de 1 litro con un agitador, se alimenta una mezcla de $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ y tetracloruro de carbono (50/50% en moles) a aproximadamente 1,5 g/min. También se alimenta al reactor una mezcla de catalizador de cloruro férrico, fosfato de tributilo y tetracloruro de carbono, que se prepara en un tanque de premezcla de catalizador (2 litros), simultáneamente a aproximadamente 2 g/min. El reactor funciona a aproximadamente 100°C y se controla a menos de 5,6 kg/cm² (80 psig). La mezcla de producto se separa continuamente usando un tubo de inmersión, que está insertado aproximadamente 2/3 del autoclave. La mezcla de productos se alimenta a una columna de destilación que funciona a presión atmosférica y aproximadamente 80°C. El tetracloruro de carbono sin reaccionar con cantidades en trazas de $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ se separan por destilación de esta columna de destilación, y se alimentan al tanque de premezcla de catalizador. La mezcla de la parte inferior de esta destilación se alimenta a una segunda destilación que funciona con vacío, a aproximadamente 50 mm de Hg y de 80°C a 90°C. El producto $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ bruto se recoge de la parte superior de la columna. La mezcla de la parte inferior que contiene la mezcla de catalizador, cloruro férrico y fosfato de tributilo se vuelve a alimentar al tanque de premezcla de catalizador. El $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ bruto contiene 1,35 gramos de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$. El rendimiento es mayor de 90%.

40 Ejemplo 4:

Producción de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ directamente a partir de tetracloruro de carbono y etileno

En un autoclave revestido de vidrio de 1 litro equipado con un agitador, se alimenta una mezcla de etileno y tetracloruro de carbono (50/50% en moles) a aproximadamente 1,5 g/min. También se alimenta al reactor una mezcla de catalizador de polvo de Fe, cloruro férrico, fosfato de tributilo y tetracloruro de carbono, que se prepara en un tanque de premezcla de catalizador (2 litros), simultáneamente a aproximadamente 2 g/min. El reactor funciona a aproximadamente 100°C y se controla a menos de 5,6 kg/cm² (80 psig). La mezcla de producto se separa continuamente usando un tubo de inmersión, que está insertado aproximadamente 2/3 del autoclave. La mezcla de productos se alimenta a una columna de destilación que funciona a presión atmosférica y aproximadamente 80°C. El tetracloruro de carbono sin reaccionar con cantidades en trazas de etileno se separan por destilación de esta columna de destilación, y se alimentan al tanque de premezcla de catalizador. La mezcla de la parte inferior de esta destilación se alimenta a una segunda destilación que funciona con vacío, a aproximadamente 50 mm de Hg y de 80°C a 90°C. El producto $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ bruto se recoge de la parte superior de la columna. La mezcla de la parte inferior que contiene la mezcla de catalizador, polvo de Fe, cloruro férrico y fosfato de tributilo se vuelve a alimentar al tanque de premezcla de catalizador. El $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ bruto contiene 1,35 gramos de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$. El rendimiento es mayor de 90%.

Ejemplo 5

Producción de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336) y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$

La fluoración en fase de vapor del $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ se lleva a cabo en presencia del catalizador de Cr_2O_3 fluorado. Se usa un sistema de reacción de fluoración en fase de vapor continuo que consiste en N_2 , HF y sistemas de alimentación de compuestos orgánicos, vaporizador de alimentación, recalentador, reactor Monel de DI (diámetro interior) de 10,16 cm (4 pulgadas), lavador de ácido, secador, sistema de recolección de producto, para estudiar la reacción. El reactor se carga con aproximadamente 6,5 litros de catalizador de Cr_2O_3 fluorado. Después el reactor se calienta a una temperatura de reacción de aproximadamente 240°C con un purgado de N_2 que fluye a través del catalizador. El reactor está a aproximadamente $0,21 \text{ kg/cm}^2$ (3 psig) de presión. Después se introduce la alimentación de HF al reactor por el vaporizador y el recalentador como una coalimentación con el N_2 durante 15 minutos cuando se para el flujo de N_2 . El caudal de HF se ajusta a $0,635 \text{ g/h}$ ($1,4 \text{ lb/h}$) y después se empieza la alimentación de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ al reactor por el vaporizador y recalentador. El caudal de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ se mantiene constante a aproximadamente $0,544 \text{ g/h}$ ($1,2 \text{ lb/h}$) y la alimentación de HF se mantiene constante a $0,635 \text{ g/h}$ ($1,4 \text{ lb/h}$) para una relación molar de HF a $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ de aproximadamente 18 a 1. Una vez que empieza la reacción, la temperatura del lecho catalítico sube a un intervalo de 250°C a 260°C . Las concentraciones de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ y $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ en el efluente del reactor son 92,9, 4,9 y 1,1% de área por GC, respectivamente.

Ejemplo 6

Producción de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336) a partir de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$

Se usa un reactor cilíndrico Monel DI de 1,9 cm (3/4 pulgada) sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas en la reacción de deshidrocloración de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$. Las temperaturas del procedimiento se registran usando un termopar de 5 puntos colocado dentro del reactor y a través del lecho catalítico. Se cargan 20 cc de catalizador de óxido de cromo fluorado en el reactor. Se alimenta $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ en la parte inferior del reactor montado vertical con una velocidad de 12 g/h y se vaporiza antes de llegar al lecho catalítico. La reacción se lleva a cabo a 350°C y 1 atm. Los gases efluentes se pasan por un tubo de muestra de gas de modo que el progreso de la reacción se sigue periódicamente por análisis de GC de los contenidos del tubo de muestra de gas. Los análisis indican que los gases efluentes contienen aproximadamente 91% de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, y aproximadamente 8% de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$.

Ejemplo 7

Producción de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336) a partir de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

La fluoración en fase líquida del $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ se lleva a cabo en presencia de SbCl_5 . Hay aproximadamente 6100 gramos de SbCl_5 contenidos en un reactor de fase líquida revestido con Teflon® (Teflon es una marca registrada de E.I. duPont de Nemours & Co) equipado con una columna empaquetada de 5,08 cm (2 pulgadas) de DI y un condensador. El reactor tiene 6,98 cm de DI x 91,44 cm de largo (2,75 pulgadas x 36 pulgadas). Primero se añade un gran exceso de Cl_2 al reactor para asegurar que el catalizador está en un estado pentavalente. El reactor se calienta a aproximadamente de 85°C a 87°C . Primero se inicia la alimentación de HF. Cuando se han añadido 0,59 g (1,3 libras) de HF se inicia la alimentación de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$. La pureza de la alimentación de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ es aproximadamente 99% de área por GC (cromatógrafo de gases). El experimento se lleva a cabo continuamente durante 71 horas. Durante este experimento, se alimenta cloro de forma discontinua aproximadamente cada 4 horas a lo largo del experimento para mantener el catalizador activo. Las alimentaciones promedio son $0,224 \text{ g/h}$ ($0,495 \text{ lb/h}$) de HF y $0,186$ ($0,411 \text{ lb/h}$) de $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ para una relación de HF/ $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ de 18/1, y 135 segundos de tiempo de permanencia. La temperatura del reactor durante el experimento está en el intervalo de 78°C a 91°C y el intervalo de presión es de $5,98 \text{ kg/cm}^2$ (85 psig) a $8,08 \text{ kg/cm}^2$ (115 psig, libras por pulgada cuadrada manométricas). El material bruto orgánico recogido del experimento se lleva a un cromatógrafo de gases. Las concentraciones de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, y $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ en la fase orgánica son 97,9, y 1,0% de área por GC, respectivamente.

Ejemplo 8

Producción de cis- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ a partir de trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$

Se usa un reactor cilíndrico Monel DI de 1,9 cm (3/4 pulgada) sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas en la reacción de isomerización del trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$. Las temperaturas del procedimiento se registran usando un termopar de 5 puntos colocado dentro del reactor y a través del lecho catalítico. Se cargan 20 cc de catalizador de óxido de cromo fluorado en el reactor. El trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ se alimenta en la parte inferior del reactor montado en vertical con un caudal de 12 g/h y se vaporiza antes de llegar al lecho catalítico. La reacción se lleva a cabo a 250°C y 1 atm. Los gases efluentes se pasan por un tubo de muestra de gas de modo que el progreso de la reacción se sigue periódicamente por análisis de GC de los contenidos del tubo de muestra de gas. Los análisis indican que los gases efluentes contienen aproximadamente 61% de cis- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, y aproximadamente 38% de trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno que comprende las etapas de:
 - (a) poner en contacto tetracloruro de carbono con etileno en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y formar una corriente de producto que comprende 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano, y
 - (b) poner en contacto HF con el 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano formado en la etapa (a) en condiciones eficaces para facilitar una reacción de fluoración y para formar una corriente de mezcla de productos que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano y aislar el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno de la misma.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el complejo de catalizador metálico en la etapa (a) tiene un punto de ebullición mayor que el del 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano.
3. Un procedimiento para la fabricación de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno que comprende las etapas de:
 - (a) poner en contacto tetracloruro de carbono con etileno en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y formar una primera corriente de producto que comprende 1,1,1,3-tetracloropropano,
 - (b) deshidroclorar el 1,1,1,3-tetracloropropano formado en la etapa (a) en condiciones eficaces para formar una segunda corriente de mezcla de productos que comprende 3,3,3-tricloro-1-propeno y/o 1,1,3-tricloro-1-propeno,
 - (c) poner en contacto tetracloruro de carbono con la corriente de mezcla de productos formada en la etapa (b) en presencia de una cantidad eficaz de un complejo de catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico, en condiciones eficaces para facilitar una reacción de adición y para formar una tercera corriente de producto que comprende 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano, y
 - (d) poner en contacto HF con el 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano formado en la etapa (c) en condiciones eficaces para facilitar una reacción de fluoración y formar una cuarta corriente de mezcla de productos que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano y aislar el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno de la misma.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el complejo de catalizador metálico en la etapa (a) tiene un punto de ebullición mayor que el 1,1,1,3-tetracloropropano.
5. El procedimiento de la reivindicación 2 o 4, en donde el complejo de catalizador metálico es un metal de transición o una mezcla de metales de transición.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en cobre, hierro y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el ligando orgánico en el complejo de catalizador metálico se selecciona del grupo que consiste en aminas primarias y secundarias que tienen una cadena principal de 4 o más átomos de carbono, nitritos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono, amidas que tienen una cadena principal de 2 o más átomos de carbono, y fosfatos o fosfitos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono.
8. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la etapa (b) tiene lugar en presencia de un catalizador de deshidrocloración.
9. El procedimiento de la reivindicación 1 o 3, en donde la reacción de fluoración tiene lugar en presencia de un catalizador de fluoración.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde la reacción de fluoración tiene lugar en una fase de vapor.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde el catalizador sólido de la fase de vapor es un óxido de cromo (III).
12. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde la reacción de fluoración tiene lugar en una fase líquida.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el catalizador de fluoración de la fase líquida es pentacloruro de antimonio.