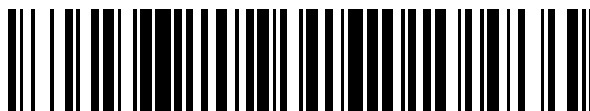


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 159**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)
C07C 21/18	(2006.01)
B01J 23/26	(2006.01)
B01J 27/10	(2006.01)
C07C 17/278	(2006.01)
C07C 17/358	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011 PCT/US2011/028476**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11119370**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11759913 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2552873**

54 Título: **Método para preparar cis-hexafluoro-2-buteno**

30 Prioridad:

11.03.2011 US 201113045926
26.03.2010 US 317879 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2018

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

Observaciones :

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

ES 2 654 159 T3

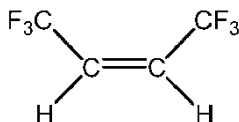
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Método para preparar cis-hexafluoro-2-buteno

ANTECEDENTES DEL INVENTO

- 5 El hexafluoro-2-buteno (HFO-1336) es un agente de hinchamiento, refrigerante y disolvente con bajo potencial de calentamiento global. Este invento proporciona un método para preparar el compuesto, incluyendo al isómero cis, que tiene la siguiente estructura:



El documento de solicitud de patente internacional WO 2007/059468 A1 divulga un procedimiento para la preparación de trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

10 SUMARIO DEL INVENTO

- 15 El presente invento es un nuevo procedimiento para producir cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno a partir de materias primas fácilmente disponibles, tetracloruro de carbono (CCl_4) y 3,3,3-trifluoropropeno (TFP). El hexafluoro-2-buteno se prepara pasando por compuestos intermedios, que incluyen $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$. El isómero trans formado en el procedimiento es isomerizado para dar el isómero cis mediante el uso de un catalizador de isomerización.

El presente invento es un procedimiento para preparar cis-hexafluoro-2-buteno, que comprende las etapas de:

- 20 (a) poner en contacto tetracloruro de carbono con 3,3,3-trifluoropropeno en la presencia de una cantidad efectiva de un complejo de catalizador metálico, que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones efectivas para facilitar una reacción por adición y para formar una corriente de productos que comprende $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$,
- (b) poner en contacto HF con el $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$, formado en (a) en la presencia o ausencia de un catalizador de fluoración en condiciones efectivas para facilitar una reacción de fluoración y para formar una corriente de productos que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y/o 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano,
- 25 (c) opcionalmente deshidroclorar el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano en la presencia o ausencia de un catalizador de deshidrocloración en condiciones efectivas para formar una corriente de productos que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno; y
- (d) después de haber aislado el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno a partir de 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 efectivas para formar el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.

30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

Comenzando con el tetracloruro de carbono y el 3,3,3-trifluoropropeno, el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFO-1336) se puede preparar a través de las siguientes etapas de reacción

- (a) $\text{CCl}_4 + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$
- (b) $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336) + $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ + HCl
- 35 (c) $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336)

Dos isómeros, es decir cis- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ y trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, se producen generalmente durante las reacciones de las etapas (b) y (c). El isómero cis es el producto preferido en numerosas aplicaciones. Por lo tanto, para aumentar el rendimiento en una única pasada del isómero cis, el trans-1336 se isomeriza para dar el cis-1336 con la ayuda de un catalizador de isomerización, a saber

- 40 (d) trans-1336 \rightarrow cis-1336

DESCRIPCIONES DETALLADAS DEL PROCEDIMIENTO

Etapla (a): $\text{CCl}_4 + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

En esta etapa, el tetracloruro de carbono se hace reaccionar con 3,3,3-trifluoropropeno (TFP) en la presencia de una cantidad efectiva de un complejo catalizador metálico que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones

efectivas para facilitar una reacción por adición y para formar una corriente de productos, que comprende $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

- 5 En una forma de realización preferida, el complejo catalizador metálico tiene un punto de ebullición más alto que el del producto $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$, el metal es un metal de transición seleccionado entre un conjunto que se compone de cobre y hierro, y el ligando orgánico se selecciona entre el conjunto que se compone de aminas primarias y secundarias que tiene 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 dos o más átomos de carbono, y fosfatos o fosfitos que tienen una cadena principal de 3 o más átomos de carbono. Particularmente, se proporcionan en la tabla 1 unas combinaciones preferidas de catalizadores y ligandos orgánicos. Unas mezclas de la combinación anterior (p.ej. una mezcla de 17 y 18) pueden trabajar también muy bien.
- 10

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	Hexametilfosfarmida
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

El complejo catalizador se usa en una proporción suficiente para catalizar la reacción de tetracloruro de carbono y TFP. Preferiblemente, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción fluctúa entre 0,01 y 10 % en peso, preferiblemente entre aproximadamente 1 y 5 % en peso y más preferiblemente entre 1,5 y 2,5 % en peso.

- 15 Para conseguir una selectividad y unos rendimientos favorables, es preferible conseguir una buena mezcladura de por lo menos una porción del complejo catalizador en las reacciones. A este fin, el catalizador puede ser añadido al reactor que contiene tetracloruro de carbono, TFP y un ligando orgánico, o el tetracloruro de carbono y el TFP se pueden añadir a un reactor que contiene el catalizador y un ligando orgánico.

- 20 La reacción se debería realizar en condiciones de funcionamiento suficientes para efectuar la reacción por adición de tetracloruro de carbono y TFP en un proceso continuo. Las temperaturas de reacción pueden fluctuar entre 40°C y 180°C y preferiblemente, entre 50°C y 110°C. La presión de reacción se mantiene típicamente retirando una corriente de productos que contiene el producto $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ desde el reactor. Generalmente, la presión se debería mantener para conseguir los deseados períodos de tiempo de contacto. Se ha encontrado que se prefieren unas presiones de reacción de 6,9 MPa (1 psig) a 2.757,9 MPa (400 psig) mientras que unas presiones de 344,7 MPa (50 psig) a 1.378,9 MPa (200 psig) son incluso más preferidas. Los tiempos de contacto tienden a variar de acuerdo con el catalizador usado y las condiciones de reacción. Se han obtenido unos resultados apropiados con unos períodos de tiempo de contacto de 10 segundos a 10 horas y preferiblemente de 1 minuto a 5 horas.
- 25 Preferiblemente, el efluente en el reactor se alimenta a unas columna(s) de destilación para la separación de compuestos orgánicos.

- 30 Etapa (b): $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336) + $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ + HCl
- En esta etapa, se hace reaccionar HF con el $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ formado en la etapa (a) en la presencia de un catalizador de fluoración en condiciones efectivas para facilitar una reacción de fluoración y para formar una corriente de productos 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 efluentes que sale del reactor puede comprender opcionalmente unos componentes adicionales tales

como HF que no ha reaccionado y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$. El procedimiento de fluoración se puede llevar a cabo en una fase de vapor o en una fase líquida.

En una fluoración en fase de vapor se alimenta HF (fluoruro de hidrógeno gaseoso) continuamente a través del lecho de catalizador. Después de un breve período de tiempo con solamente la corriente de alimentación de HF, se alimenta continuamente $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ a través del lecho de catalizador en una relación molar de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3/\text{HF}$ de aproximadamente 1:3 a 1:20 y preferiblemente de 1:5 a 1:15. La reacción entre HF y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ se lleva a cabo a una temperatura de 100°C a 500°C, preferiblemente de 200°C a 350°C; y a una presión de 34,5 MPa (5 psig) a 1.378,9 MPa (200 psig) (libras por pulgada cuadrada manométricas) preferiblemente de 137,9 MPa (20 psig) a 689,5 MPa (100 psig). Unos apropiados catalizadores sólidos en fase de vapor incluyen, pero no se limitan, a óxidos, hidróxidos, halogenuros, oxihalogenuros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas.

Se prefieren unos 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 comercialmente disponible que se puede adquirir en una diversidad de tamaños de partículas. El catalizador puede estar soportado sobre un substrato tal como sobre carbón activado, o puede no estar soportado o estar colocado autónomamente. Además del carbono activado, unos útiles soportes de catalizadores incluyen: alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, óxidos de metales alcalino térreos, óxidos de metales alcalino térreos fluorados, óxido de zinc, fluoruro de zinc, óxido de estaño y fluoruro de estaño. De manera opcional pero preferible, los catalizadores de óxidos metálicos son sometidos a un tratamiento de fluoración en un flujo de HF a temperaturas suficientemente altas antes de la reacción.

En una fluoración en fase líquida, un catalizador de fluoración en fase líquida es cargado en una forma líquida en un reactor y activado opcionalmente con HF. Una lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, halogenuros de metales de transición, óxidos de metales de transición, halogenuros de metales del Grupo IVb de la Tabla Periódica, halogenuros de metales del Grupo Vb y combinaciones de los mismos. Unos ejemplos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son un halogenuro de antimonio, un halogenuro de estaño, un halogenuro de tántalo, un halogenuro de titanio, un halogenuro de niobio y un halogenuro de molibdeno, un halogenuro de hierro, un halogenuro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos.

Ejemplos específicos no exclusivos de 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 las mismas.

El pentacloruro de antimonio es sumamente preferido. El catalizador activado es luego calentado a la temperatura de reacción deseada de 30°C a 200°C, preferiblemente de 50°C a 120°C; y la presión es mantenida entre 103,4 MPa (15 psig) y 1.378,9 MPa (200 psig), preferiblemente entre 344,7 MPa (50 psig) y 1.206,6 MPa (175 psig). Después de un breve período de tiempo solamente con alimentación de HF, se alimenta una corriente de alimentación de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ continuamente a través del catalizador en una relación de 1:3 a 1:20 y preferiblemente en una relación molar de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3/\text{HF}$ de 1:5 a 1:15. Si es necesario, el catalizador se puede mantener activado por la adición continua o discontinua de Cl_2 o de un agente oxidante similar.

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

La fluoración se lleva a cabo preferiblemente en un recipiente de reacción resistente a la corrosión. Ejemplos de materiales resistentes a la corrosión son Hastelloy, Nickel, Incoloy, Inconel, Monel y forros con polímeros fluorados. El recipiente puede tener un lecho fijo de catalizador, o puede contener un catalizador líquido. Si se desea, se pueden emplear gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante el funcionamiento. Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a un depurador cáustico o a una columna de destilación o a un extractor para retirar el producto secundario de HCl y el HF no convertido para producir un producto orgánico libre de ácidos que, opcionalmente, puede ser sometido a una purificación adicional

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

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

Los catalizadores pueden ser halogenuros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metales neutros (o de estado de oxidación cero) o una aleación metálica o carbón activado en forma a granel o soportada. En halogenuros

metálicos o catalizadores 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 que son conocidos en la técnica anterior particularmente los que emplean HF , F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI y I_2 como la fuente de halogenación.

- 5 En metales neutros, es decir de valencia cero y en catalizadores de aleaciones metálicas, los metales útiles incluyen, pero no se limitan a, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn y combinaciones de los precedentes en forma de aleaciones o de mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Unos ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero no se limitan a, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.

- 10 La deshidrocloración se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia o ausencia de un agente oxidante. 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 útil del catalizador. El agente oxidante puede ser puro o estar diluido con un gas inerte tal como nitrógeno antes de ser introducido en el reactor. El nivel de agente oxidante es generalmente de alrededor de 1 % a alrededor de 10 % en volumen y preferiblemente de alrededor de 2 % a 5 % en volumen basado en el volumen de la alimentación orgánica.

- 15 Las temperaturas de reacción pueden fluctuar entre 150°C y 600°C , preferiblemente entre 200°C y 500°C , e incluso más preferiblemente entre 250°C to 400°C . La presión de reacción es es preferiblemente de 0 MPa (0 psig) a 1.034,2 MPa (150 psig).

- 20 Preferiblemente, el efluente del reactor se alimenta a un depurador cáustico o a una columna de destilación para retirar el producto secundario de HCl con el fin de producir un producto orgánico libre de ácidos que, opcionalmente, puede ser sometido a una purificación adicional.

Etapa (d): trans-1336 \rightarrow cis-1336

- 25 Dos isómeros, es decir cis- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ y trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, se producen generalmente durante las reacciones de la etapa (b) y de la etapa (c). El isómero cis es el producto preferido. Para aumentar el rendimiento de una única pasada del isómero cis, el trans-1336 se isomeriza para dar cis-1336 en un reactor en fase de vapor que contiene un catalizador de isomerización. Tres clases de catalizadores, concretamente óxidos metálicos halogenados, halogenuros metálicos de ácidos de Lewis y metales de valencia cero, se pueden usar como catalizadores de isomerización.

- 30 Para unos catalizadores que son catalizadores de óxidos metálicos halogenados (que algunas veces se citan en el presente contexto por conveniencia como catalizadores HMO) y catalizadores de Ácidos de Lewis (que algunas veces se citan en el presente contexto por conveniencia como catalizadores LA), se prefiere generalmente que los catalizadores incluyan un metal de transición y preferiblemente, cuando está presente un metal de transición, éste se selecciona entre el conjunto que se compone de metales de transición con un número atómico de 21 a 57 y combinaciones de éstos.

- 35 Entre los metales de transición destinados a usarse en catalizadores HMO y LA, los metales del grupo VIB de la Tabla Periódica se prefieren en ciertas formas de realización, siendo el Cr especialmente preferido entre este conjunto. En general para catalizadores HMO y LA que incluyen un componente de metal de transición, el metal se selecciona preferiblemente entre el conjunto que se compone de Cr, Mo, V, Nb, Fe, La, Ni, Zn y combinaciones de éstos. En general, para catalizadores HMO y LA que incluyen un componente de metal de las tierras raras, el metal es preferiblemente Ce.

- 40 En general para catalizadores HMO y LA que incluyen un componente de metal del grupo de boro, el metal se selecciona preferiblemente entre Al, Ti y combinaciones de éstos. En general para catalizadores HMO y LA que incluyen un componente de metal alcalino térreo, el metal es preferiblemente Mg. En general para catalizadores HMO y LA que incluyen componentes de metales alcalinos, el metal se selecciona preferiblemente entre Li, Na, K y combinaciones de éstos. Con respecto a catalizadores de metales neutros (que algunas veces se citan en el presente contexto por conveniencia como catalizadores NM), se prefiere generalmente que los catalizadores incluyan uno o más metales de transición seleccionados entre los Grupos VII y IB, siendo preferidos Co y Pd en ciertas formas de realización.

- 45 En unas formas de realización preferidas, las temperaturas de reacción pueden fluctuar entre 50°C y 600°C , preferiblemente entre 100°C y 400°C , e incluso más preferiblemente entre 150°C y 300°C . Se considera también que se puede usar una amplia variedad de presiones en conexión con los procedimientos del presente invento. No obstante, en ciertas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo en unas condiciones de presión que fluctúan entre un vacío de 666,6 Pa (5 torr) y 1.378,9 MPa (200 psig). Se considera también que se pueden usar una amplia variedad de períodos de tiempo de contacto para las reacciones preferidas del presente invento. No obstante, en ciertas realizaciones preferidas, el período de tiempo de permanencia es preferiblemente de 0,5 segundos a 600 segundos.

La última etapa del procedimiento reivindicado es convertir el trans-1336 a la forma cis, preferiblemente con una conversión de por lo menos 1 por ciento, más preferiblemente de por lo menos alrededor de 70%, e incluso más preferiblemente de al menos 90%, al mismo tiempo que se consigue preferiblemente una selectividad para la forma cis del compuesto que es por lo menos de 80%, incluso más preferiblemente por lo menos 95%, y en ciertas realizaciones preferidas en sumo grado de por lo menos 98%.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas del invento.

Ejemplo 1

Preparación de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ a partir de tetracloruro de carbono y 3,3,3,3-tetrafluoropropeno

En un reactor en flujo de pistón de 0,5 pulgadas por 40 pulgadas que está empaquetado con alambres de hierro, se alimenta una mezcla (de 50/50 % en moles) de 3,3,3-trifluoropropeno y tetracloruro de carbono a razón de 1,5 g/min. Una mezcla de catalizadores a base de cloruro férrico, fosfato de tributilo y tetracloruro de carbono, que se prepara en un depósito para mezclas previas de catalizador (de 2 litros), se alimenta también al reactor simultáneamente a razón de 2 g/min. El reactor se hace funcionar a 80°C hasta 100°C y se controla a 206,8 MPa (30 psig). El efluente del reactor en flujo de pistón se alimenta a una columna de destilación, que se hace funcionar a una presión igual o menor que la presión atmosférica y a 80°C o menos. El tetracloruro de carbono que no ha reaccionado, junto con cantidades trazas de 3,3,3-trifluoropropeno, se separan por destilación a partir de esta columna de destilación y se alimentan al depósito para mezclas previas de catalizador. La mezcla de sumidero procedente de esta destilación se alimenta a una segunda destilación que se hace funcionar en vacío, a 6,7 MPa (50 mm de Hg) y a 80°C hasta 90°C. El producto $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ crudo se recoge desde la cabeza de la columna. La mezcla de sumidero que contiene la mezcla de catalizadores, cloruro férrico, cloruro ferroso y fosfato de tributilo, se alimenta de retorno al depósito para mezclas previas de catalizador y se recicla de retorno al reactor. El $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ crudo contiene 1,4 gramos de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$. El rendimiento es mayor que 90%.

Ejemplo 2:

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

La fluoración de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ en fase de vapor se realiza en la presencia de un catalizador de Cr_2O_3 fluorado. Un sistema de reacción de fluoración en fase de vapor continua que se compone de N_2 , HF y sistemas de alimentación de materiales orgánicos, un evaporador de alimentación, un supercalentador, un reactor de Monel con un diámetro interno (DI) de 4 pulgadas, un depurador de ácidos, un secador y un sistema de recogida de productos se usa para estudiar la reacción. El reactor se carga con 6,5 litros de un catalizador de Cr_2O_3 fluorado. Luego el reactor se calienta a una temperatura de reacción de 250°C con una purga de N_2 circulando sobre el catalizador. El reactor está a una presión de 20,7 MPa (3 psig). La alimentación de HF se introduce luego en el reactor a través del evaporador y del supercalentador como una alimentación concomitante con el N_2 durante 15 minutos, momento tras el que se detiene la corriente de N_2 . El caudal de HF se ajusta a 0,35 lb/h y luego se comienza la alimentación de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ en el reactor a través del evaporador y del supercalentador. El caudal de alimentación de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ se mantiene estable en 0,20 kg/h (0,44 lb/h) y la alimentación de HF se mantiene estable en 0,16 kg/h (0,35 lb/h) para una relación molar de HF a $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ de 10 por 1. Una vez que la reacción comienza, la temperatura del lecho de catalizador sube hasta un intervalo de 250°C to 260°C. Las concentraciones de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ en el efluente del reactor son 92,9, 4,9 y 1,1 % de área de GC respectivamente.

Ejemplo 3

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

Un reactor de Monel cilíndrico con un diámetro interno de $\frac{3}{4}$ sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas se usa 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 de catalizador. Se cargan 20 cm³ de un catalizador de óxido de cromo fluorado. Se alimenta $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ dentro del sumidero del reactor montado verticalmente en un caudal de 12 g/h y se evapora antes de llegar al lecho de catalizador. La reacción se realiza a 350°C y 101,3 MPa (1 atm).

Los gases efluentes se hacen pasar a través de un tubo para muestreo de gases de manera tal que el progreso de la reacción se vigila periódicamente a través de un análisis por GC del contenido del tubo para muestreo de gases. El análisis indica que los gases efluentes contienen 91% de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ y 8% de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$.

Ejemplo 4:

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

La fluoración en fase líquida de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ se realiza en la presencia de SbCl_5 . 6.100 gramos de SbCl_5 están contenidos en un reactor de fase líquida forrado con Teflon®. (Teflon es una marca registrada de E.I. duPont de Nemours & Co), equipado con una columna empaquetada con un diámetro interno de 2,54 cm (2 inch) y un

condensador. El reactor tiene un diámetro interno de 7,0 cm (2,75 inch) x una longitud de 0,9 m (36 inch). Un gran exceso de Cl_2 se añade en primer lugar al reactor para asegurar que el catalizador esté en un estado pentavalente. El reactor se calienta a 85°C hasta 87°C . Se comienza en primer lugar la alimentación de HF. Cuando se han añadido 1,3 lbs (libras) de HF se comienza la alimentación de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$. La pureza de la materia prima de alimentación de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ es de 99 % de área de GC (en un cromatógrafo gaseoso). El experimento se realiza continuamente durante 71 horas. Durante esta tanda, se alimenta discontinuamente cloro cada 4 horas a través de la tanda para mantener activo al catalizador. Las alimentaciones promedian 0,16 kg/h (0,35 lb/h) de HF, y 0,20 kg/h (0,44 lb/h) de $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ para una relación 10/1 de HF/ $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$. El intervalo de temperaturas del reactor para el experimento es de 78°C a 91°C y el intervalo de presiones es de 586,0 MPa (85 psig) to 792,9 MPa (115 psig) (libras por pulgada cuadrada manométricas). El material crudo orgánico recogido a partir de la tanda se hace pasar por un cromatógrafo de gases. Las concentraciones de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ en la fase orgánica son respectivamente de 97,9 y 1,0 % de área de GC respectivamente.

Ejemplo 5:

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

15 Un reactor de Monel cilíndrico con un diámetro interno de $\frac{3}{4}$ pulgadas sumergido en un horno eléctrico de 3 zonas se usa en la reacción de isomerización de $\text{trans-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$. Las temperaturas del procedimiento se registran usando un termopar de 5 puntos colocado en el interior del reactor y a través del lecho de catalizador. Se cargan 20 cm^3 de un catalizador de óxido de cromo fluorado en el reactor. El $\text{trans-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ se alimenta al sumidero del reactor montado verticalmente con un caudal de 12 g/h y se evapora antes de llegar al lecho de catalizador. La reacción se realiza a 250°C y 101,3 Mpa (1 atm).

20 Los gases efluentes se hacen pasar a través de un tubo de muestreo de gases de manera tal que el progreso de la reacción se vigila periódicamente a través de un análisis por GC del contenido del tubo para muestreo de gases. El análisis indica que los gases efluentes contienen 61% de $\text{cis-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ y 48% de $\text{trans-CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar cis-hexafluoro-2-buteno, que comprende las etapas de:
 - (a) poner en contacto tetracloruro de carbono con 3,3,3-trifluoropropeno en la presencia de una cantidad efectiva de un complejo catalizador metálico, que comprende un metal y un ligando orgánico en condiciones efectivas para facilitar una reacción por adición y para formar una corriente de productos que comprende $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$,
 - (b) poner en contacto HF con el $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ formado en la etapa (a) en condiciones efectivas para facilitar una reacción de fluoración y para formar una mezcla de corrientes de productos que comprenden cis- y trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno y aislar el cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno desde la mezcla y
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de:
 - (c) deshidroclorar el 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-clorobutano formado en la etapa (b) en condiciones efectivas para formar una corriente de productos que comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de fluoración de la etapa (b) tiene lugar en una fase de vapor.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el catalizador sólido en fase de vapor es un óxido de cromo (III).
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de fluoración de la etapa (b) tiene lugar en una fase líquida.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el catalizador de fluoración en fase líquida es pentacloruro de antimonio.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la isomerización del catalizador trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno para formar cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno se realiza en una fase de vapor.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de isomerización es uno o más catalizadores seleccionados entre óxidos metálicos halogenados, halogenuros metálicos de ácidos de Lewis y metales de valencia cero.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la isomerización del catalizador trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno para formar cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno se realiza a una temperatura de 50°C a 600°C.