

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 500**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2013 PCT/CN2013/089633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14094587**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13865346 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2937326**

54 Título: **Procedimiento de preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

19.12.2012 CN 201210554563

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

16.10.2019

73 Titular/es:

**SINOCHEM MODERN ENVIRONMENTAL
PROTECTION CHEMICALS (XI'AN) CO., LTD.
(50.0%)**

**No.36 Jingwei South Road, Jinghe Industrial
Area, Xi'an Economic-Technological
Development Zone
Xi'an, Shaanxi 710201, CN y
SINOCHEM LANTIAN CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**XU, LEI;
YANG, GANG;
YANG, HUIE;
CHEN, SHUKANG y
ZHAO, ZHIXIA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 727 500 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 de preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a métodos para preparar fluoroalquenos, particularmente a un método para la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Antecedentes de la tecnología

10 El 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) tiene un potencial de calentamiento global (GWP) y potencial de destrucción del ozono (ODP) más bajo. Se considera un sustituto potencial para el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) y similares para usos en industrias de agentes de formación, refrigerantes y propelentes en aerosol. Además, el HFO-1234ze es un buen agente de limpieza, para uso en limpieza de equipos de producción a gran escala. El HFO-1234ze también se usa como monómero para la síntesis de materiales de caucho de alta elasticidad, térmicamente estables; es un importante material intermedio.

Actualmente, los métodos conocidos para la preparación de HFO-1234ze incluyen: usar HFC-245fa o CFC-244fa como material de partida en una reacción de deshidrohalogenación para sintetizar HFO-1234ze; usar HCFC-1233zd como material de partida para sintetizar primero HFC-245fa y HCFC-244fa por fluoración, seguido de deshidrohalogenación para sintetizar HFO-1234ze; y usar HCC-240fa como material de partida para sintetizar primero HCFC-1233zd por fluoración, seguido de fluoración adicional para sintetizar HFO-1234ze.

La patente de EE.UU. N° 6.548.719, la patente china N° CN 1852880, la publicación PCT WO2008147825, etc. describen métodos que usan un álcali fuerte para deshidrofluorar HFC-245fa en una fase líquida para producir HFO-1234ze.

Las bibliografías de patente, documento JP 11140002, patente de EE.UU. 6.124.510, patente de EE.UU. 5.986.151, patente de China CN 1852880, documento CN 1014666656, documento U.S. 2009/0118555, etc. describen métodos que usan catalizadores para deshidrofluorar HFC-245fa en fase gaseosa para producir HFO-1234ze.

Las bibliografías de patente, documento U.S. 2005/0020862, patente de EE.UU. N° 4.086.407, documento CN 101032690A, documento CN 101772480A, etc. describen métodos que usan catalizadores sobre un soporte de carbón para deshidrofluorar HCFC-244fa para producir HFO-1234ze.

Las bibliografías de patente, documento CN1852880, documento US20050020862, documento US7592494, etc. describen métodos que usan HCFC-1233zd como material de partida, bajo la acción de un catalizador, para sintetizar HFC-245fa y HCFC-244fa por fluoración, y después bajo la acción de un álcali fuerte, deshidrohalogenar el HFC-245fa y el HCFC-244fa para producir HFO-1234ze.

En los métodos descritos anteriormente para la preparación de HFO-1234ze, el HFC-245fa es caro, el HCFC-1233zd es difícil de obtener, la deshidrofluoración con un álcali fuerte en una fase líquida producirá grandes volúmenes de desechos líquidos, y los catalizadores soportados usados en la reacción de deshidrohalogenación en fase gaseosa no tienen vidas útiles largas. Estos métodos no son adecuados para usos industriales a gran escala.

La publicación de patente china CN101028992 describe un método que usa HCC-240fa como material de partida para preparar HFO-1234ze usando fluoración catalítica en fase gaseosa. Este método usa dos reactores para llevar a cabo las reacciones en dos etapas. El compuesto intermedio de la primera reacción necesita ser purificado por destilación antes del uso en la segunda reacción. El procedimiento es complicado y usa mucha energía. No es un uso razonable del recurso. Si las dos etapas se llevan a cabo en un único reactor, y la temperatura de reacción es demasiado alta, el HCC-240fa tiende a polimerizarse y carbonizarse. Si la temperatura de reacción es baja, la selectividad para el HFO-1234ze disminuiría.

El documento EP 2 341 040 A1 describe un procedimiento de producción para el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno que incluye: la primera etapa de hacer reaccionar 1,1,1,3,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno, obteniendo de este modo 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; y la segunda etapa de hacer reaccionar el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno obtenido en la primera etapa con fluoruro de hidrógeno en una fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración. Un procedimiento de deshidratación incluye llevar el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que contiene al menos agua, al contacto con zeolita.

El documento CN 102 351 637 A describe un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende: cargar un catalizador de Cr₂O₃ en un reactor; introducir fluoruro de hidrógeno precalentado y gas 1,1,2,3-tetrafluoropropeno en el reactor, y realizar una fluoración catalítica en fase de vapor para sintetizar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, introducir el efluente obtenido en una torre de rectificación, y realizar un tratamiento de desacidificación y rectificación sobre el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno para obtener el producto final. El catalizador se divide de manera igual en dos secciones: el catalizador de la sección superior en la reacción tiene la temperatura de

entre 200° C y 350° C, el catalizador de la sección inferior tiene la temperatura de entre 350° C y 450° C.

Compendio de la Invención

La presente invención es proporcionar métodos para la preparación de HFO-1234ze que tienen condiciones de reacción suaves, procedimientos sencillos, y son adecuados para la producción industrial a gran escala.

Los inventores de la presente invención descubrieron que usar HCC-240fa como material de partida y fluoración en fase gaseosa como procedimiento para preparar HFO-1234ze implica dos etapas: en la primera etapa, se usan HCC-240fa y/o HCO-1230za como materiales de partida para preparar HCFC-1233zd, y en la segunda etapa, se usa HCFC-1233zd para preparar HFO-1234ze. Según este esquema sintético para sintetizar HFO-1234ze, si se usa una temperatura en un reactor y la temperatura es demasiado alta, el material de partida puede polimerizarse. Como resultado, los subproductos aumentarán y la vida útil del catalizador disminuirá. Si la temperatura de reacción es demasiado baja, la reacción de la segunda etapa no puede tener lugar fluidamente y la selectividad para el HFO-1234ze se reduciría. Por lo tanto, un control de la temperatura de los catalizadores independiente es la clave para preparar HFO-1234ze. Los inventores de la presente invención eligieron calentar los catalizadores en el reactor hasta dos temperaturas diferentes: la temperatura en la primera etapa facilita la producción de HCFC-1233zd, y la temperatura en la segunda etapa facilita la producción de HFO-1234ze.

La presente invención proporciona las siguientes soluciones técnicas.

Un método para preparar HFO-1234ze, en donde el método comprende las siguientes etapas:

(1) cargar un reactor con un catalizador de fluoración en dos secciones, en donde la primera sección del catalizador de fluoración se controla a una temperatura de 200° C-300° C, y la segunda sección del catalizador de fluoración se controla a una temperatura de 350° C-450° C; y

(2) introducir HF gasificado junto con HCC-240fa y/o HCO-1230za ($\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$) en el reactor, pasando a través de la primera sección del catalizador de fluoración y después a través de la segunda sección del catalizador de fluoración, en donde una relación molar del HF a la fase orgánica total es de 5:1 a 20:1, un tiempo de contacto para la reacción es 1-30 segundos, una presión de reacción es 0,1-1,2 MPa, formando una corriente de producto; y

(3) hacer pasar la corriente de producto a través de una torre de destilación.

La cantidad total de fase orgánica mencionada anteriormente hace referencia a la suma de HCC-240fa y/o HCO-1230za añadidos al reactor, y la porción de los productos orgánicos hechos circular de vuelta al reactor (que incluyen HCFC-1233zd, HFC-245fa, etc.).

Durante la reacción, las temperaturas de las dos secciones de catalizadores se controlan por separado. La temperatura en la primera sección no puede ser demasiado baja. De lo contrario, la velocidad de conversión del HCC-240fa sería baja, dando como resultado una composición en la segunda sección que contendría HCC-240fa aumentado y HCFC-1233zd reducido. Esto afectará a la conversión del HCFC-1233zd en HFO-1234ze en la segunda etapa. Si la temperatura en la primera sección es demasiado alta, la deposición de carbón en la superficie de los catalizadores se aceleraría, conduciendo a una rápida inactivación de los catalizadores.

Para la reacción de la segunda etapa, si la temperatura es demasiado baja, la selectividad para el HFO-1234ze se reduciría. Si la temperatura es demasiado alta, la reacción secundaria aumentará. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones de la invención, las temperaturas adecuadas son: la temperatura para la primera sección (o primera etapa) es 200-300 ° C, y la temperatura para la segunda sección (o segunda etapa) es 350-450 ° C. Preferiblemente, la temperatura para la primera sección (o primera etapa) es 200-250 ° C, y la temperatura para la segunda sección (o segunda etapa) es 350-400 ° C.

Según el método de la invención, en la etapa (2) la corriente de producto se procesa por destilación. La corriente de producto se introduce en una torre de destilación, en donde la presión de operación es 0,1-0,6 MPa. La temperatura en la parte superior de la torre de destilación es -30° C-10° C, y la temperatura en el recipiente de la torre de destilación es 40° C-80° C. Se forma una corriente de HFO-1234ze y HCl en la parte superior de la torre de destilación, que después de tratamientos para retirar ácido y agua se destila para producir HFO-1234ze. En el recipiente de la torre de destilación, se forma una corriente que contiene HCFC-1233zd, HFC-245fa y HF. Según el método de la invención, la corriente que contiene HCFC-1233zd, HFC-245fa y HF formada en el recipiente de destilación se hace circular de vuelta al reactor, desplazando de este modo el equilibrio de la reacción hacia la izquierda y suprimiendo la fluoración adicional del HFO-1234ze para producir HFC-245fa, aumentando de este modo la selectividad para el HFO-1234ze.

De acuerdo con las realizaciones de la invención, el HF en exceso puede suprimir la degradación de HCC-240fa en la fase orgánica, ralentizar la inactivación del catalizador, y extender la vida útil del catalizador. Sin embargo, si la relación molar de HF en la fase orgánica es demasiado alta, bajo la condición de la misma velocidad de flujo de gas, no solo reducirá el rendimiento de la reacción por unidad de tiempo y espacio, sino que también fluorará adicionalmente el HFO-1234ze para producir HFC-245fa. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones de la

invención, la relación molar del HF a la fase orgánica es preferiblemente 5:1 a 20:1, más preferiblemente 10:1 a 15:1.

5 De acuerdo con las realizaciones de la invención, cuanto más largo es el tiempo de contacto de la reacción, más altas son las actividades catalíticas. Sin embargo, el rendimiento por unidad de tiempo y espacio para el catalizador disminuye sustancialmente. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones de la invención, el tiempo de contacto de la reacción es preferiblemente 1-30 segundos, más preferiblemente 5-10 segundos.

10 De acuerdo con las realizaciones de la invención, la presión de la reacción es también un factor importante que afecta al rendimiento. Aumentar la presión de la reacción no favorece la formación de HFO-1234ze. Sin embargo, una presión de reacción aumentada puede suprimir la degradación del HCC-240fa y la deposición de carbón en el catalizador, extendiendo de este modo la vida del catalizador, y facilitar la separación de los productos de reacción. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones de la invención, la presión de reacción es preferiblemente 0,1-1,2 MPa, más preferiblemente 0,3-0,6 MPa.

15 Los inventores de la presente invención descubrieron también que si se introduce oxígeno y/o cloro en el reactor con el material de partida, la vida útil del catalizador puede ser extendida. Las cantidades del oxígeno y/o cloro a ser introducidas se seleccionan preferiblemente de tal modo que la relación molar del oxígeno y/o cloro a la fase orgánica es 0,5-1,5%:1. La introducción de oxígeno puede usar oxígeno, aire, una mezcla de oxígeno y aire, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte.

20 Los catalizadores de fluoración adecuados para el uso con las realizaciones de la invención incluyen generalmente los conocidos habitualmente en la técnica. Estos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, óxido de aluminio (alúmina); fluoruro de aluminio; oxofluoruro de aluminio (fluoruro de alúmina); óxido metálico sobre fluoruro de aluminio; óxido metálico sobre el oxofluoruro de aluminio; un óxido, fluoruro y oxofluoruro de magnesio, cinc, o una mezcla de magnesio y cinc o aluminio; óxido de lantano y oxofluoruro de lantano; un óxido de cromo, fluoruro de cromo, y trióxido de cromo cúbico. Los catalizadores preferidos incluyen catalizadores de fluoración a base de cromo, que pueden prepararse por reacción de Cr_2O_3 con HF. Los catalizadores a base de cromo preferidos incluyen óxido de cromo modificado con metal de transición o fluoruro de cromo modificado con metal de transición, en donde los metales de transición se seleccionan de magnesio, metales de VII B, metal de III B, o una combinación de los mismos que contiene uno, dos, o tres o más de estos metales de transición. Los catalizadores de fluoración a base de cromo se activan preferiblemente antes del uso, tal como activación con HF y nitrógeno.

35 Las características físicas de los catalizadores no son importantes, y pueden incluir esferas, polvos y gránulos. Si bien no es necesario, estos catalizadores se tratan preferiblemente con HF antes del uso. Este tratamiento puede convertir algo de los óxidos en los catalizadores en fluoruros. Este pretratamiento puede realizarse en un reactor de fluoración adecuado usando catalizadores y HF, haciendo pasar HF a través de catalizadores secos hasta saturación parcial. Esto puede llevarse a cabo a una temperatura seleccionada, tal como 200° C-500° C, haciendo pasar HF anhidro a través del catalizador durante 15-400 minutos.

40 De acuerdo con realizaciones de la invención, los reactores, torres de destilación y otros materiales relacionados, tuberías de distribución, tuberías de descarga y otras unidades relacionadas deben estar hechos de materiales resistentes a la corrosión. Los materiales resistentes a la corrosión típicos incluyen acero inoxidable y acero chapado con cobre.

45 Los catalizadores de fluoración a base de cromo para uso en la presente invención pueden prepararse según los métodos descritos en la solicitud de patente china N° CN200610105441.

50 En comparación con la técnica anterior, las realizaciones de la invención tienen las siguientes ventajas: conseguir una reacción de dos etapas en un reactor controlando los catalizadores en secciones diferentes a temperaturas diferentes. Además, las temperaturas de reacción son suaves, las actividades de los catalizadores son estables; y estos métodos son sencillos, etc.

Ejemplos

55 La invención se explicará adicionalmente usando los siguientes ejemplos. Sin embargo, el alcance de protección de la presente invención no está limitado por estos ejemplos. Un experto en la técnica debe apreciar que el alcance de la invención está definido por las reivindicaciones.

60 Los ejemplos 1-10 no forman parte de la materia reivindicada.

Ejemplo 1. Preparación de catalizadores

65 Preparar una disolución de una sal soluble de Cr, Zn o Ce (p.ej., nitrato, sulfato, cloruro, etc.) en una concentración seleccionada. A una temperatura de 20° C-100° C, hacer reaccionar esta disolución con un precipitante (NaOH, KOH, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, amoniaco, etc.). Controlar el pH final entre 6,5 y 9,5. Mezclar vigorosamente para causar que las composiciones activas precipiten completamente. Después, filtrar los precipitados y lavar con agua desionizada

hasta pH neutro. La torta del filtro se seca a una temperatura de 100° C-200° C para producir precursores de catalizadores amorfos que tienen un área de superficie específica mayor que 200 m²/g, y una porosidad mayor que 0,3 ml/g.

- 5 Añadir grafito a los precursores de catalizadores y prensar la mezcla en comprimidos. Colocar los comprimidos en un reactor y calcinar a 200° C-400° C en una atmósfera de nitrógeno. Después, hacer pasar una mezcla de nitrógeno y HF para fluorar los catalizadores a 200° C-400° C para producir los catalizadores de fluoración.

Ejemplo 2. Preparación de HFO-1234ze

- 10 Colocar un catalizador del Ejemplo 1 en un tubo de aleación Monel (diámetro 25 mm; Ø25 mm). El catalizador es según el tratamiento descrito en el Ejemplo 1, y la carga es 50 ml. Se rellenan con el catalizador dos secciones iguales; cada una tiene un control de la temperatura de reacción independiente. El catalizador de la sección superior en el reactor se controla a una temperatura de 250° C, y el catalizador de la sección inferior en el reactor se controla a una temperatura de 400° C. Después de precalentar, se introduce una mezcla de HF y HCC-240fa en el tubo de aleación. La relación molar de HF a CC-240fa es 10:1. El tiempo de contacto es 5 segundos. La presión de reacción es la presión ambiental. Después de una reacción durante 20 horas, el producto de la reacción se lava con agua, seguido de lavar con álcali para retirar HF y HCl. El producto se analiza con cromatografía de gases en cuanto a la tasa de conversión del HCC-240fa y la selectividad de HFO-1234ze. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo 3. Preparación de HFO-1234ze

La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que la temperatura de reacción de la sección superior es 200° C. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4. Preparación de HFO-1234ze

- 25 La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que la temperatura de reacción de la sección superior es 300° C. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5. Preparación de HFO-1234ze

- 30 La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que la temperatura de reacción de la sección inferior es 350° C. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6. Preparación de HFO-1234ze

- 35 La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que la temperatura de reacción de la sección inferior es 450° C. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Temp. de reacción de la sección superior/° C	Temp. de reacción de la sección inferior/° C	Tasa de conversión del HCC-240fa /%	Selectividad /%		
				HCFC-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa
2	250	400	97,5	35,7	45,1	19,2
3	200	400	96,2	40,6	50,3	9,1
4	300	400	99,4	39,2	45,5	15,3
5	250	350	95,2	30,3	30,4	39,3
6	250	450	97,7	30,5	54,2	15,3

40 Ejemplo 7. Preparación de HFO-1234ze

La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que la relación molar de HF a HCC-240fa se cambia a 5:1. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 8. Preparación de HFO-1234ze

- 45 La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que la relación molar de HF a HCC-240fa se cambia a 20:1. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Relación molar	Tasa de conversión del HCC-240fa /%	Selectividad /%		
			HCFC-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa
2	10:1	97,5	35,7	45,1	19,2
7	5:1	95,1	50,8	40,0	9,2
8	20:1	98	38,1	33,6	28,3

Ejemplo 9. Preparación de HFO-1234ze

5 La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que el tiempo de contacto de la reacción se cambia a 10 segundos. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 10. Preparación de HFO-1234ze

10 La preparación es la misma que en el Ejemplo 2. La única diferencia es que el tiempo de contacto de la reacción se cambia a 20 segundos. Los resultados de la reacción se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	Tiempo de contacto (s)	Tasa de conversión del HCC-240fa /%	Selectividad /%		
			HCFC-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa
2	5	97,5	35,7	45,1	19,2
9	10	100	32,5	42,9	24,6
10	20	100	30,6	36,0	33,4

15 Ejemplo 11. Preparación de HFO-1234ze

Colocar un catalizador del Ejemplo 1 en un tubo de aleación Monel (diámetro 25 mm; Ø25 mm). El catalizador es según el tratamiento descrito en el Ejemplo 1, y la carga es 400 ml. Se rellenan con el catalizador dos secciones iguales; cada una tiene un control de la temperatura de reacción independiente. El catalizador de la sección superior en el reactor se controla a una temperatura de 250° C, y el catalizador de la sección inferior en el reactor se controla a una temperatura de 400° C. Después de precalentar, se introduce una mezcla de HF y HCC-240fa en el reactor para reaccionar. La relación molar de HF a CC-240fa es 10:1. El tiempo de contacto es 5 segundos. La presión de reacción es 0,35 MPa. El producto de reacción se hace fluir a una torre de destilación. La torre de destilación tiene una presión de operación de 0,3 MPa. La temperatura en la parte superior de la torre de destilación es 10° C, y la temperatura en el recipiente de la torre de destilación es 70° C. Se forma una corriente de producto que contiene HFO-1234ze y HCl en la parte superior de la torre de destilación. Después de lavar con álcali para retirar HF y HCl, la corriente de producto se destila para producir HFO-1234ze. En el recipiente de la torre de destilación, se forma una corriente de material que contiene HCFC-1233zd, HFC-245fa y HF, que se hace circular de vuelta al reactor. Las composiciones de los materiales en la salida del reactor, la parte superior de la torre de destilación y el recipiente de la torre de destilación se muestran en la Tabla 4.

30

TABLA 4

Composición de materiales	Corriente de material en la salida del reactor	Parte superior de la torre de destilación	Recipiente de la torre de destilación
HCC-240fa/% en moles	0,3	/	1,1
HCFC-1233zd/% en moles	4,3	/	5,8
HFC-245fa/% en moles	2,1	/	3,2
HFO-1234ze/% en moles	5,2	51,8	/
HCl/% en moles	4,8	48,2	/
HF/% en moles	83,3	/	89,9

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar HFO-1234ze, en donde el método comprende las siguientes etapas:

- 5 (1) cargar un reactor con un catalizador de fluoración en dos secciones, en donde la primera sección del catalizador de fluoración se controla a una temperatura de 200-300° C, y la segunda sección del catalizador de fluoración se controla a una temperatura de 350-450° C; y
- 10 (2) introducir HF gasificado junto con HCC-240fa y/o HCO-1230za en el reactor, pasando a través de la primera sección del catalizador de fluoración y después a través de la segunda sección del catalizador de fluoración, en donde una relación molar del HF a la fase orgánica total es de 5:1 a 20:1, un tiempo de contacto para la reacción es 1-30 segundos, una presión de reacción es 0,1-1,2 MPa, formando una corriente de producto; y
- (3) hacer pasar la corriente de producto a través de una torre de destilación; en donde:
- 15 se forma una corriente que contiene HFO-1234ze y HCl en la parte superior de la torre de destilación, se trata para retirar ácido y agua y se destila después para producir HFO-1234ze; se forma una corriente de materiales que contiene HCFC-1233zd, HFC-245fa y HF en un recipiente en la parte inferior de la torre de destilación;
- 20 la presión en la torre de destilación es 0,1-0,6 MPa, una temperatura en la parte superior de la torre de destilación es de -30° C a 10° C, y una temperatura en el recipiente en la parte inferior de la torre de destilación es de 40° C a 80° C; en donde el método comprende además:
- (4) hacer circular de vuelta al reactor la corriente de materiales que contiene HCFC-1233zd, HFC245fa y HF formados en el recipiente en la parte inferior de la torre de destilación.
- 25
2. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 1, en donde la primera sección del catalizador de fluoración se controla a una temperatura de 200-250° C, y la segunda sección del catalizador de fluoración se controla a una temperatura de 350-400° C.
- 30
3. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 1, en donde en la etapa (2), la relación molar del HF a la fase orgánica total es de 5:1 a 20:1, un tiempo de contacto para la reacción es 5-10 segundos, una presión de reacción es 0,3-0,6 MPa.
- 35
4. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 3, en donde en la etapa (2), la relación molar del HF a la fase orgánica total es de 10:1 a 15:1, un tiempo de contacto para la reacción es 5-10 segundos, una presión de reacción es 0,3-0,6 MPa.
- 40
5. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 1, en donde una corriente que comprende gas oxígeno y/o gas cloro se introduce en el reactor, en donde una relación molar de la corriente que comprende gas oxígeno y/o gas cloro a una cantidad total de fase orgánica es 0,5%-1,5%:1.
6. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 1, en donde el catalizador de fluoración es un catalizador de fluoración a base de cromo.
- 45
7. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 6, en donde el catalizador de fluoración a base de cromo se prepara haciendo reaccionar Cr₂O₃ con HF.
- 50
8. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 6, en donde el catalizador de fluoración a base de cromo es un óxido de cromo modificado con metal de transición o un oxofluoruro de cromo modificado con metal de transición, y en donde el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en magnesio, metal del grupo VIIB, metal del grupo IIIB, cinc, y una mezcla de los mismos.
9. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 6, en donde el catalizador de fluoración a base de cromo se activa antes del uso.
- 55
10. El método para preparar HFO-1234ze según la reivindicación 9, en donde el catalizador de fluoración a base de cromo se activa por tratamiento con HF y gas nitrógeno antes del uso.