

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 509**

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/358 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2008 PCT/US2008/064455**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2008 WO08147835**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2008 E 08780683 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2146945**

54 Título: **Método para producir trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

22.05.2007 US 939582 P
21.05.2008 US 125045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COTTRELL, STEPHEN A.;
TUNG, HSUEHSUNG y
WANG, HAIYOU

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 509 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 producir trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropeno

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se relaciona con métodos novedosos para preparar compuestos orgánicos fluorados, y más particularmente con métodos para producir trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

Descripción de la técnica relacionada

10 Los hidrofluorocarbonos (HFC, por sus siglas en inglés), en particular los hidrofluoroalquenos tales como tetrafluoropropenos, incluso, en particular, 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze) han demostrado ser refrigerantes, extintores, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, portadores esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de particulados, fluidos portadores, agentes abrasivos pulimentadores, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo en ciclo eléctrico eficaces. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFC, por sus siglas en inglés) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC, por sus siglas en inglés), ambos de los cuales dañan potencialmente la capa de ozono de la Tierra, los HFC no contienen cloro y, por lo tanto, no presentan una amenaza para la capa de ozono.

15 Se conocen varios métodos para preparar HFO-1234ze. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.124.510 describe un proceso para preparar un flujo de producto que contiene HFO-1234ze. El proceso descrito comprende la etapa de deshidrofluoración de HFC-245fa mediante el uso de una disolución alcalina de base fuerte (tal como una disolución acuosa o alcohólica de hidróxido de potasio), o un catalizador a base de cromo, preferiblemente en una fase de vapor. La composición producida por los ejemplos de los procesos descritos contiene concentraciones relativamente grandes del isómero cis de HFO-1234ze. Más específicamente, los tres ejemplos descritos en esta patente producen composiciones que contienen trans-HFO-1234ze y cis-HFO-1234ze, con una cantidad de isómero cis en la composición en el intervalo de 17,7 % a 23,9 %. En consecuencia, los métodos descritos en la patente estadounidense n.º 6.124.510, según se describe en sus ejemplos, producen composiciones de producto que tienen una concentración relativamente baja de trans-HFO-1234ze, a saber, concentraciones que van de 74 % a 80,5 %.

25 Las solicitantes han llegado a apreciar la necesidad y han desarrollado procesos para producir, preferiblemente de manera eficiente y rentable, composiciones que contienen HFO-1234ze que tienen concentraciones relativamente altas de trans-isómero. En un aspecto, los solicitantes han determinado que los procesos conocidos generalmente no son económicos en relación con el rendimiento del producto, en particular debido a la formación de cantidades significativas del isómero cis no deseado en el flujo de producto de dichos procesos conocidos.

30 Compendio de la invención

Los solicitantes han desarrollado métodos para preparar composiciones que comprenden HFO-1234ze en las cuales el porcentaje de trans-HFO-1234ze es relativamente alto, más preferiblemente al menos aproximadamente 85 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 95 % basado en el peso total de HFO-1234ze en la composición.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para formar trans-HFC-1234ze que es económico a escala comercial, y preferiblemente más económico que los procesos de la técnica anterior, y/o que preferiblemente produce trans-HFO-1234ze a un rendimiento relativamente alto, preferiblemente a un rendimiento que es mayor que el rendimiento de los procesos comerciales del tipo conocido hasta ahora.

40 Se describe en la presente memoria un método para formar HFO-1234ze, y para formar composiciones que comprenden HFO-1234ze, mediante (a) conversión, preferiblemente por deshidrofluoración, pentafluoropropano (HFC-245), preferiblemente 1,1,1,3,3- pentafluoropropano (HFC-245fa), preferiblemente por contacto con una disolución cáustica, a un producto de reacción que comprende cis-HFO-1234ze y trans-HFO-1234ze; y (b) poner en contacto al menos una porción, preferiblemente sustancialmente una porción, y en ciertas realizaciones sustancialmente todo dicho producto de reacción con al menos un catalizador de isomerización para convertir al menos una porción, y preferiblemente al menos una porción sustancial, de cis-HFO-1234ze en dicho producto de reacción a trans-HFO-1234ze. La etapa de contacto (b) puede, además, comprender proporcionar dicho producto de reacción de la etapa (a) en forma de una fase de vapor y poner en contacto dicho producto de reacción en fase de vapor con un catalizador a base de metal, preferiblemente un catalizador a base de metal en forma sólida, e incluso más preferiblemente un catalizador a base de metal que comprende flúor. Los catalizadores a base de metal pueden comprender cromo (incluidos todos los estados de ionización). Los catalizadores a base de metal pueden comprender aluminio (incluidos todos los estados de ionización).

La presente invención es un proceso para la fabricación de una composición que comprende trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) que comprende:

(a) convertir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) a un producto de reacción que comprende cis-HFO-1234ze y trans-HFO-1234ze al poner en contacto HFC-245fa con al menos uno de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO;

5 (b) secar el producto de reacción; e

(c) introducir al menos una porción del producto de reacción secado en un reactor de isomerización para convertir al menos una porción de cis-1234ze en trans-1234ze en donde el reactor de isomerización contiene un catalizador de isomerización seleccionado de cromo fluorado, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y combinaciones de los mismos.

10 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Un aspecto beneficioso de la presente invención es que permite la producción de HFO-1234ze mediante el uso de conversión relativamente alta y reacciones de alta selectividad. Además, los presentes métodos permiten la producción de HFO-1234ze a partir de material de partida relativamente atractivo. 1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) es un material de partida ventajoso. Este compuesto generalmente se considera relativamente fácil de manipular y está generalmente fácilmente disponible en cantidades comerciales o puede producirse fácilmente a partir de otros materiales fácilmente disponibles.

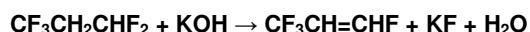
HFC-245fa se expone en una primera etapa de conversión a condiciones de reacción eficaces para producir un producto de reacción que contiene HFO-1234ze cis y trans. La etapa de conversión (a) comprende exponer HFC-245fa a condiciones de reacción a las que a veces se hace referencia en la presente memoria por razones de conveniencia, pero no necesariamente como limitación, como una reacción de deshidrohalogenación o, más particularmente, en ciertas realizaciones como una reacción de deshidrofluoración. En realizaciones preferidas, al menos una porción del producto de reacción de la primera etapa de conversión (a), y preferiblemente sustancialmente todo el producto de reacción de la primera etapa de conversión (a), se expone en una segunda etapa de conversión (c) a condiciones de reacción eficaces para convertir selectivamente cis-HFO-1234ze en trans-HFO-1234ze. Según ciertos aspectos preferidos de la invención, esta segunda etapa de conversión (c) comprende exponer al menos una porción del producto de reacción de la etapa de conversión (a) a condiciones de reacción a las que a veces se hace referencia en la presente memoria por conveniencia, pero no necesariamente a modo de limitación, como una reacción de isomerización. Ciertas realizaciones preferidas de la invención se describen a continuación, utilizándose los encabezados por conveniencia, pero no necesariamente como limitantes.

30 I. Deshidrofluoración

En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de conversión (a) se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de HFC-245fa de al menos aproximadamente 40 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 55 %, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70 %. En ciertas realizaciones preferidas la conversión es al menos aproximadamente 90 %, y más preferiblemente aproximadamente 100 %. Además, en ciertas realizaciones preferidas, HFC-245fa se convierte en la etapa de conversión (a) en condiciones eficaces para proporcionar una selectividad a HFO-1234ze de al menos aproximadamente 85 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %, y más preferiblemente al menos aproximadamente 95 %, e incluso más preferiblemente aproximadamente 100 %.

La etapa de conversión preferida (a) comprende una reacción de fase líquida, aunque en ciertas realizaciones puede comprender una fase gaseosa o una combinación de gas y reacciones de fase líquida, y se contempla que la reacción pueda llevarse a cabo por lotes, de manera continua, o una combinación de estas. Los ejemplos de otros mecanismos de reacción que pueden usarse para la etapa de conversión (a) se describen en la solicitud estadounidense n.º 11/592.442, que se publicó como US 2007/0129580.

HFC-245fa se pone en contacto con hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), Ca(OH)₂, CaO, y combinaciones de estos, para formar un producto de reacción que comprende HFO-1234ze cis y tran. Esta reacción puede describirse, a modo de ilustración, pero no necesariamente de limitación, mediante la siguiente ecuación:



En aspectos preferidos de dichas realizaciones, el agente deshidrohalogenante comprende, y en ciertas realizaciones consiste esencialmente en material cáustico, tal como KOH, y se proporciona preferiblemente como una disolución acuosa que comprende de aproximadamente 2 % a aproximadamente 100 %, más preferiblemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 90 %, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 80 % en peso del material cáustico, preferiblemente que comprende o consiste esencialmente en KOH.

En ciertas realizaciones preferidas, la disolución cáustica, y preferiblemente la disolución de KOH, se lleva a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 90°C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 80°C. La presión de reacción en dichas realizaciones puede variar, en función de los parámetros de procesamiento particulares de cada aplicación. En ciertas realizaciones, la presión de reacción varía de presión atmosférica, presión superatmosférica o de vacío. La presión de vacío, cuando se usa, preferiblemente en ciertas realizaciones varía de aproximadamente 0,7 kPa a aproximadamente 101 kPa (aproximadamente 5 torr a aproximadamente 760 torr).

B. Isomerización

El producto de reacción de la etapa (a) se somete a procesamiento intermedio antes de la introducción a la reacción de isomerización. El producto de reacción de la etapa de conversión (a) se seca en primer lugar, por ejemplo con un desecante, tal como un tamiz molecular o ácido sulfúrico, y se alimenta a un reactor de isomerización que es operado en condiciones para convertir selectivamente la forma cis de la olefina fluorada a la forma trans en presencia de un catalizador. El catalizador de isomerización comprende uno o más de cromo fluorado, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, y la reacción se lleva a cabo en condiciones para convertir una porción, preferiblemente una porción sustancial, y lo más preferiblemente sustancialmente todo el HFO-1234ze cis en HFO-1234ze trans. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo en condiciones eficaces para convertir al menos aproximadamente 50 por ciento, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70 por ciento, del compuesto de forma cis al compuesto de forma trans. Un elemento importante de dichas realizaciones preferidas deriva del descubrimiento de los solicitantes de que ciertos catalizadores, cuando se emplean de acuerdo con las enseñanzas contenidas en la presente memoria, son capaces de alcanzar de manera eficaz dichos niveles altos de conversión y selectividad para tales reacciones.

Se contempla que una amplia variedad de concentraciones cis pueden estar presentes en los flujos de proceso que son alimentados a la reacción de isomerización. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de la presente invención el flujo de alimentación de isomerización que contiene la forma cis del compuesto que se convertirá puede contener concentraciones relativamente bajas de este compuesto, por ejemplo menos que aproximadamente 50 % en peso, o quizás e incluso tan poco como 1 % en peso. Generalmente, sin embargo, se prefiere más en muchas realizaciones que el flujo de alimentación que contiene la forma cis del compuesto que se convertirá según la presente invención contenga concentraciones relativamente altas de la molécula cis. Por lo tanto, en realizaciones preferidas, el flujo de alimentación según los aspectos preferidos de la presente invención comprende al menos aproximadamente 5 % en peso de la forma cis de la molécula, más preferiblemente al menos aproximadamente 7 % en peso, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 10 % en peso de la forma cis de la molécula. Tales concentraciones altas de la molécula cis pueden alcanzarse en ciertas realizaciones, por ejemplo, al exponer el flujo de producto de reacción bruto de la etapa de conversión (a) a destilación fraccional (u otros procesos de separación) de manera de crear un flujo relativamente concentrado en la forma cis de la molécula (y quizás HFC-245 sin reaccionar).

Un aspecto de realizaciones preferidas de la presente invención incluye convertir la forma cis de la olefina fluorada en tal flujo y/u otros flujos similares que se han procesado (mediante separación, por ejemplo) a partir de la conversión del o los flujos del producto de reacción de la etapa (c) en la forma trans, preferiblemente a una conversión de al menos aproximadamente 1 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente 70 %, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %, mientras que al mismo tiempo se alcanza preferiblemente una selectividad de la forma trans del compuesto que es al menos aproximadamente 80 %, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 95 %, y en ciertas realizaciones altamente preferidas al menos aproximadamente 98 %.

Se contempla que la etapa de isomerización puede preformarse mediante el uso de una amplia variedad de parámetros de proceso y condiciones de proceso en vista de las enseñanzas generales contenidas en la presente memoria, como por ejemplo, se contempla que la etapa de isomerización puede comprender, en ciertas realizaciones no preferidas, una reacción de fase líquida. Sin embargo, se prefiere en muchas realizaciones de la presente invención que esta etapa de reacción comprenda una reacción de fase gaseosa en presencia del catalizador de isomerización.

Los solicitantes han encontrado que tales niveles altamente deseables de conversión y selectividad cis a trans y particular y preferiblemente a partir de los flujos de alimentación según se describe en la presente memoria, mediante la selección adecuada de parámetros operativos, incluidos, pero no necesariamente limitados a, tipo de catalizador, temperatura de reacción y tiempo de residencia de reacción. Los aspectos preferidos de cada uno de estos parámetros se describen a continuación.

Los solicitantes han encontrado que los tres tipos generales de catalizadores son altamente deseables y eficaces, cuando se usan según las enseñanzas contenidas en la presente memoria, para alcanzar el alto nivel de conversión y selectividad mencionado anteriormente. El proceso descrito en la presente memoria generalmente comprende exponer la forma cis del compuesto a un catalizador a base de metal seleccionado del grupo que consiste en óxidos de metal

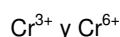
halogenado, haluros de metal de ácido de Lewis, metales de valencia cero, y combinaciones de estos. Según la presente invención, el catalizador de isomerización se selecciona de cromo fluorado, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y combinaciones de estos. Otros catalizadores de isomerización descritos en la presente memoria no forman parte de la presente invención.

- 5 Con respecto a los catalizadores descritos en la presente memoria que comprenden óxidos de metal halogenado y/o haluros de metal de ácido de Lewis, el componente metálico puede comprender, o consistir esencialmente en, uno o más metales seleccionados de metales de transición, metales del grupo boro, metales de tierras raras, metales del grupo VA, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, y combinaciones de los mismos.

10 Aunque se contempla que muchos metales de transición pueden adaptarse para uso como el componente metálico en los catalizadores de los procesos descritos en la presente memoria, se prefiere generalmente que el catalizador incluya un componente metálico de transición seleccionado del grupo que consiste en metales de transición con un número atómico de aproximadamente 21 a aproximadamente 57 y metales de transición que tienen un número atómico de 77 (iridio) o 78 (platino). Para los catalizadores que tienen un componente metálico seleccionado del grupo boro, se prefieren los metales que tienen un número atómico de aproximadamente 13 a aproximadamente 81, prefiriéndose Tl y Al entre estos. Para los catalizadores que tienen un componente metálico seleccionado de los metales alcalinotérreos, se prefiere Mg. Para los catalizadores que tienen un componente metálico seleccionado de metales del grupo VA, se prefiere Sb. (Como se usa en la presente memoria, las referencias a la tabla periódica son a la Tabla Periódica de los Elementos - versión CAS, a menos que se indique específicamente de otra manera). Para los catalizadores que tienen un componente metálico seleccionado entre los metales alcalinos, se prefieren los metales que tienen un número atómico de aproximadamente 3 a aproximadamente 37, siendo incluso más preferidos los que tienen un número atómico de aproximadamente 3 a aproximadamente 19. Para catalizadores que tienen un componente metálico seleccionado de los metales de tierras raras, se prefiere el cerio. Claro está, se contempla que todas y cualesquiera combinaciones de los componentes metálicos mencionados anteriormente, y otros componentes metálicos no mencionados en la presente memoria, pueden usarse en combinación en los procesos descritos.

25 Para los catalizadores que son catalizadores de óxido metálico halogenados (a los que a veces se hace referencia en la presente memoria por conveniencia como catalizadores HMO) y catalizadores de ácido de Lewis (a los que a veces se hace referencia en la presente memoria por conveniencia como catalizadores LA), se prefiere generalmente que los catalizadores incluyan un metal de transición o Al, y preferiblemente cuando hay un metal de transición presente, se selecciona del grupo que consiste en metales de transición con un número atómico de aproximadamente 21 a aproximadamente 57, y combinaciones de estos. De entre los metales de transición para uso en HMO y los catalizadores LA, se prefieren los metales del Grupo VIB, prefiriéndose especialmente Cr entre este grupo. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen un componente metálico de transición, el metal se selecciona preferiblemente 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 un componente metálico de tierras raras, el metal es preferiblemente Ce. En general para los catalizadores HMO y LA que incluyen un componente metálico de boro, el metal se selecciona preferiblemente de Al, Tl, y combinaciones de estos. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen un componente metálico alcalinotérreo, el metal es preferiblemente Mg. En general, para los catalizadores HMO y LA que incluyen componentes metálicos alcalinos, el metal se selecciona preferiblemente de Li, Na, K y combinaciones de estos.

40 Se contempla que los metales usados en los catalizadores HMO y los catalizadores LA de la presente invención pueden usarse en cualquier estado de oxidación disponible. Se prefiere en el proceso descrito que los metales se usen según los siguientes estados de oxidación:





10 En general, se puede usar cualquier halógeno como el componente que se incluye en el HMO. Se prefiere, sin embargo, que el catalizador HMO comprenda un óxido metálico fluorado, más preferiblemente un óxido de metal de transición fluorado, e incluso más preferiblemente un óxido de metal de transición fluorado en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en Cr, Mo, V, Nb, Fe, La, Ni, Zn y combinaciones de estos, siendo de mayor preferencia el óxido de cromo fluorado. El agente y las condiciones usadas para tratar el óxido metálico para formar el catalizador HMO pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. Se prefiere que el óxido metálico sea tratado con uno o más de los siguientes agentes halogenantes: HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂, HI, I₂ y combinaciones de estos. Preferiblemente, el agente halogenante comprende uno o más de HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂, y combinaciones de estos, e incluso más preferiblemente HF, F₂, HCl, Cl₂ y combinaciones de estos, e incluso más preferiblemente HF, F₂, y combinaciones de estos.

20 En general, se puede usar cualquier componente coordinante como el componente que está incluido en el LA. Se prefiere, sin embargo, que el catalizador LA comprenda un haluro de ácido de Lewis, más preferiblemente, un haluro de ácido de Lewis en el cual el componente halógeno se selecciona de F, Cl, Br, I y combinaciones de estos, más preferiblemente F, Cl, Br y combinaciones de estos, incluso más preferiblemente F, Cl y combinaciones de estos, y lo más preferiblemente F. En ciertas realizaciones altamente preferidas, el catalizador de ácido de Lewis es un haluro de ácido de Lewis, preferiblemente un fluoruro, formado a partir de un metal de transición, e incluso más preferiblemente un haluro de ácido de Lewis formado a partir de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Cr, Mo, V, Nb, Fe, La, Ni, Zn y combinaciones de estos, prefiriéndose Cr y Fe en ciertas realizaciones. El agente y las condiciones usados para formar el catalizador LA pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. Se prefiere que el catalizador LA se forme, por ejemplo, mediante disolución en una sal de halógeno acuosa, seguido de evaporación y calcinación. En un ejemplo particular, pero no limitante, el proceso de formar el catalizador comprende: 1) disolver cantidades de hidróxidos, óxidos y/o carbonatos metálicos preferiblemente, en una disolución de HF acuosa (preferiblemente de forma separada en una disolución de HF acuosa al 49 %), con mezcla en un recipiente Teflon®; 2) evaporación de la disolución a sequedad; 3) calcinación de la muestra seca a una temperatura elevada durante un período lo suficientemente largo, preferiblemente en presencia de gas inerte, tal como N₂; y 4) opcional pero preferiblemente, formar partículas del material así producido, preferiblemente mediante trituración, en un polvo fino, y después preferiblemente mediante peletización en las formas deseadas.

35 Con respecto a los catalizadores metálicos neutros (a los que a veces se hace referencia en la presente memoria por conveniencia como catalizadores NM), se prefiere generalmente que los catalizadores incluyan uno o más metales de transición seleccionados de los grupos VIII e IB, prefiriéndose Co y Pd en ciertas realizaciones.

40 La forma particular del catalizador también puede variar ampliamente. Por ejemplo, los catalizadores de la invención pueden contener otros componentes, algunos de los cuales pueden considerarse para mejorar la actividad y/o la longevidad de la composición de catalizadores. Los catalizadores preferidos pueden promoverse con compuestos de molibdeno, vanadio, tungsteno, plata, hierro, potasio, cerio, rubidio, bario o sus combinaciones. El catalizador puede contener otros aditivos, como aglutinantes y lubricantes para ayudar a asegurar la integridad física del catalizador durante la granulación o la conformación del catalizador en la forma deseada. Los aditivos adecuados incluyen estearato de magnesio, carbono y grafito. Cuando los aglutinantes y/o lubricantes se añaden al catalizador, normalmente comprenden aproximadamente de 0,1 a 5 por ciento en peso del peso del catalizador. Además, el catalizador puede usarse de una forma en la que está no soportado o soportado en un sustrato, o en algunos casos una combinación de estas formas. Se contempla que todos los tipos de soportes conocidos para los expertos en la técnica son útiles según la presente invención. A modo de ejemplo, cualquiera de los catalizadores mencionados en la presente memoria pueden estar soportados en uno o más materiales, incluso pero no necesariamente limitados a los siguientes: carbono; carbono activado; grafito; sílice; alúmina; grafito fluorado; alúmina fluorada; y combinaciones de cualesquiera dos o más de estos.

El catalizador puede ser activado antes del uso mediante tratamiento con HF para catalizadores HMO y LA o tratamiento con H₂ para catalizadores NM a temperaturas elevadas. Después del uso durante un período de tiempo en el proceso de esta invención, la actividad del catalizador puede disminuir. Cuando esto se produce, el catalizador puede reactivarse. La reactivación del catalizador puede lograrse mediante cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, mediante el pasaje de aire u oxígeno diluido con nitrógeno por el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 400 °C, preferiblemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 375 °C, durante aproximadamente 0,5 hora a aproximadamente 3 días, seguido de tratamiento con HF a temperaturas de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 400 °C, preferiblemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C, para catalizadores HMO y LA o tratamiento con H₂ a temperaturas de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 400 °C, preferiblemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 350 °C, para catalizadores NM.

También se contempla que los presentes procesos, en vista de las enseñanzas en general contenidas en la presente memoria, pueden adaptarse para uso según una amplia variedad de condiciones de temperatura de reacción. Por ejemplo, se contempla que la temperatura de reacción en realizaciones preferidas puede ser de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 600 °C. Como se usa en la presente memoria, el término "temperatura de reacción" se refiere a la temperatura promedio en el lecho del catalizador, a menos que se indique de otra forma en la presente memoria. En muchas realizaciones, la isomerización se realiza preferiblemente a temperaturas que varían, más preferiblemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C. En ciertas realizaciones preferidas, la temperatura de reacción es de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, más preferiblemente de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 90 °C e incluso más preferiblemente de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C.

Aunque se contempla que estos intervalos preferidos se aplican generalmente a reacciones de conversión según la presente invención, tales intervalos producen en ciertas realizaciones resultados especialmente excepcionales, por ejemplo en conexión con una isomerización de 1,1,1,3-tetrafluoropropenos. También se contempla que puede usarse una amplia variedad de presiones en conexión con los procesos de la presente invención. Sin embargo, en ciertas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión que varían de un vacío de aproximadamente 0.7 kPa (5 torr) a aproximadamente 140 kPag (200 psig).

También se contempla que puede usarse una amplia variedad de tiempos de contacto para las reacciones preferidas de la presente invención. No obstante, en ciertas realizaciones preferidas, el tiempo de residencia es preferiblemente de aproximadamente 0,5 s a aproximadamente 600 s.

En aspectos preferidos de la presente invención, la forma cis del compuesto que se convertirá está contenida en un flujo de alimentación, y la etapa de conversión incluye proporcionar uno o más recipientes de reacción, al menos uno de los cuales preferiblemente contiene el catalizador de la presente invención e introducir el flujo de alimentación en el o los recipientes en condiciones eficaces para alcanzar la conversión deseada. Se apreciará que el término "flujo" como se usa en la presente memoria no se limita al singular, y se contempla que en ciertas realizaciones los flujos separados pueden combinarse fuera del recipiente y después introducirse conjuntamente en el recipiente, o en otras realizaciones los flujos separados pueden constituir la alimentación del reactor, cada uno de los cuales se introduce en el o los recipientes en tiempos diferentes y/o en ubicaciones distintas. Esta misma convención se ha utilizado y aplicado en toda la presente memoria para todos los usos del término "flujo" en la presente memoria, a menos que se indique específicamente de otra manera.

Por consiguiente, en realizaciones preferidas, las condiciones eficaces para alcanzar los niveles deseados de conversión y selectividad incluyen exponer la alimentación al catalizador de isomerización, preferiblemente en condiciones de reacción, incluso la temperatura de reacción y el tiempo de residencia, eficaces para convertir al menos aproximadamente 5 % de la forma cis del compuesto en otros compuestos y para alcanzar, además, una selectividad a la forma trans del compuesto de al menos aproximadamente 70 %.

La presión de reacción puede variar, pero en ciertas realizaciones, la presión es preferiblemente de aproximadamente un vacío a aproximadamente 210 kPa (300 psi). En ciertas realizaciones preferidas, se usa la presión atmosférica. En muchas de tales realizaciones preferidas, el efluente del reactor de isomerización se alimenta preferiblemente a un tren de destilación donde transHFC-1234ze se purifica según la especificación del producto y HFC-245fa y cisHFC-1234ze sin reaccionar se separan y pueden reciclarse en la etapa de reacción (a) o reacción (c), o ambas. Los productos derivados de la reacción se separan y desechan adecuadamente.

Debe entenderse que el orden de las etapas de purificación puede modificarse de manera tal que HFC-1234ze (trans) se aisle mediante destilación después de la etapa (a) y HFC- 245fa y HFC-1234ze (cis) sin reaccionar se alimenten al reactor de la etapa (c). El producto HFC- 1234ze (trans) del reactor de la etapa (c) puede entonces purificarse por destilación.

Ejemplos

Las características adicionales de la presente invención se proporcionan en los siguientes ejemplos, los que no deben interpretarse como limitantes en forma alguna.

Ejemplo 1 – Deshidrofluoración de HFC- 245fa mediante el uso de disolución cáustica

5 Aproximadamente 758,9 kg (1673 libras) de HFC-245fa se alimentaron a un recipiente de reacción que contiene un 20 % de exceso molar de KOH al 45 %. Una cantidad pequeña de un catalizador de transferencia de fases, Aliquat 336, se añadió para auxiliar la reacción. La reacción se realizó a una temperatura de 60 C y se dejó aumentar la presión hasta más de 100 kPag (150 psig) y se tomó el producto. El análisis del producto mostró una conversión de 95,1 % de HFC-245fa y una selectividad a 86,9 % de HFC-1234ze (trans) y 13,1 % de HFC-1234ze (cis).

10 **Ejemplo 2 - Isomerización de cis-1 234ze con relación a catalizadores seleccionados**

Se usaron tres tipos distintos de catalizadores, a saber, óxido metálico fluorado, fluoruro(s) metálico(s) y metal soportado para la isomerización cis-1234ze en el Ejemplo 2. En cada caso, se usaron 20 cc de catalizador. Se derramó una mezcla de 85,3 %cis- 1234ze/14,7 %245fa sobre un catalizador a una velocidad de 12 g/h. Para un catalizador específico, se escogió cuidadosamente una temperatura de reacción adecuada de manera que no se produjera prácticamente ninguna reacción de deshidrofluoración en relación con HFC-245fa incluido en la alimentación. Como se muestra en la Tabla 2, todos los catalizadores excepto aproximadamente Co/AC al 0,5 % en peso enumerado en la Tabla 2 proporcionaron una actividad alta y (> 80 % de conversión de cisHFO-1234ze) y un selectividad alta de transHFO-1234ze (> 95 %) durante la isomerización cisHFO-1234ze. El catalizador de Co/AC al 0,5 % en peso exhibió una actividad moderada (45 % de conversión de cis-1234ze) y una alta selectividad a trans-1234ze (aproximadamente 98 %).

20 Tabla 2 Isomerización de cis-1234ze en relación con varios catalizadores

Catalizador	Temp. de reacción (C)	conversión, % de cis-1234ze	selectividad, % de trans-1 234ze
Cr ₂ O ₃ fluorado	100	91,0	100,0
AlF ₃	200	85,2	99,3
FeF ₃ (catalizador de referencia)	300	80,9	100,0
Co/AC al 0,5 % en peso (catalizador de referencia)	350	45,0	98,2
Condiciones de reacción: 20 cc de catal., 12 g/h 85,3 %, cis-1234ze/14,7 %245fa, 1atm			

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de una composición que comprende trans-1,3,3,3 tetrafluoropropeno (trans-HFO-1234ze) que comprende:
- 5 (a) convertir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) en un producto de reacción que comprende cis-HFO-1234ze y trans-HFO-1234ze al poner en contacto HFC-245fa con al menos uno de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO;
- (b) secar el producto de reacción; e
- 10 (c) introducir al menos una porción del producto de reacción seco en un reactor de isomerización para convertir al menos una porción del cis-1234ze en trans-1234ze en donde el reactor de isomerización contiene un catalizador de isomerización seleccionado de cromo fluorado, fluoruro de cromo, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y combinaciones de estos.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la etapa (a) es una reacción de fase líquida.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde dicha etapa de conversión (a) se lleva a cabo al poner en contacto HFC-245fa con KOH a una temperatura de 20 °C a 100 °C, preferiblemente de 30 °C a 90 °C, preferiblemente de 40 °C a 80 °C.
- 15 4. El proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde el producto de reacción seco se pone en contacto con el catalizador de isomerización en la etapa (c) en la fase de vapor.
5. El proceso según cualquier reivindicación precedente, en donde la isomerización en la etapa (c) se lleva a cabo a 50 a 200 °C.
- 20 6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el al menos uno de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO se proporciona como una disolución acuosa.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el al menos uno de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ y CaO se proporciona como una disolución acuosa de 2 % a 100 % en peso, preferiblemente de 5 % a 90 % en peso, más preferiblemente de 10 % a 80 % en peso.
8. El proceso de la reivindicación 3, en donde dicha etapa de conversión (a) se lleva a cabo a presión atmosférica.
- 25 9. El proceso de la reivindicación 3, en donde dicha etapa de conversión (a) se lleva a cabo a presión superatmosférica.
10. El proceso de la reivindicación 3, en donde dicha etapa de conversión (a) se lleva a cabo al vacío.
11. El proceso de la reivindicación 3, en donde dicha etapa de conversión (a) se lleva a cabo a una presión de 0,7 kPa (5 torr) a 101 kPa (760 torr).
- 30 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de isomerización (b) se lleva a cabo a una presión de vacío a 210 kPa (300 psi).

PROCESO HFO-1234ze

