

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 791**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/08 (2006.01)
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: **17.12.2013 PCT/CN2013/089642**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14094590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2013 E 13866037 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2937327**

54 Título: **Procedimiento de preparación para la producción conjunta de HFO-1234ze y HFC-245fa**

30 Prioridad:

19.12.2012 CN 201210554497

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

23.04.2020

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:

YANG, GANG;
YANG, HUIE;
XU, LEI;
CHAI, HUA;
ZHAO, XINTANG;
ZHANG, WENQING;
ZENG, CHANGHUA;
FAN, JIANPING;
YAN, SHAOHUA;
LIU, KUNFENG;
LI, ZHONG y
CHEN, SHUKANG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 755 791 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 para la producción conjunta de HFO-1234ze y HFC-245fa

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a métodos para preparar fluoroalqueno, particularmente se refiere a métodos de producción conjunta de HFO-1234ze y HFC-245fa.

Tecnología anterior

10 El HFC-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, 1,1,1,2-tetrafluoroetano) es actualmente el refrigerante más ampliamente usado. Aunque su potencial de destrucción de ozono (ODP) es cero, su potencial de calentamiento global (GWP) es alto y puede permanecer en la atmósfera durante mucho tiempo. Cuando se usa en gran cantidad, puede provocar el calentamiento global. Por lo tanto, la Unión Europea introdujo la normativa F-Gas en 2006 que prohíbe el uso de gas fluorado con un GWP mayor de 150 como refrigerante en los aires acondicionados de coches nuevos a partir del 1 de enero de 2011, y que prohíbe el uso de gas fluorado con GWP mayor de 150 como refrigerante en todos los nuevos aires acondicionados de automóviles desde el 1 de enero de 2017.

15 En la búsqueda de un sustituto para HFC-134a, el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) es reconocido como un futuro sustituto para el HFC-134a como refrigerante de nueva generación, debido a sus diversas propiedades, que incluyen $\text{ODP} = 0$ y $\text{GWP} < 100$. También se considera prometedor el HFO-1234ze como agente espumante de nueva generación. Además, se puede usar como agente de limpieza, propulsor de aerosol, composición disolvente, material aislante, y agente de extinción del fuego y retardante de la llama. Sus aplicaciones son amplias y prometedoras.

20 El 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) se está desarrollando como sustituto final para el ampliamente usado agente espumante triclorofluorometano (CFC-11) y su producto de transición sustituto 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b). Es reconocido como el agente espumante sustituto de tercera generación más prometedor. Además, el HCFC-245fa se usa como refrigerante, agente de limpieza, agente de aerosol, un material de partida para otros compuestos fluorados, medio de transferencia de calor, agente de expansión de tabaco, y agente de extracción, etc. Su aplicación es amplia y completa.

30 Actualmente, los métodos industriales para la preparación de HCFC-245fa implican principalmente la fluoración en fase gaseosa de 1,1,1,3,3-pentacloropropano. Y, los métodos de preparación para el HFO-1234ze principalmente usan 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd) y 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) como materiales de partida. Por ejemplo, la patente japonesa No. JP10007604 describe métodos que usan óxidos metálicos de Cr, Ti, Ni, Al, Mn, Co, etc. soportados en carbono como catalizadores para fluorar HCFC-1233zd para producir HFO-1234ze. Estos métodos tienen velocidad de conversión unidireccional relativamente alta. La publicación de patente de EE.UU. No. 2005/0020862 y la solicitud de patente china No. CN1852880 describen métodos que bajo la catálisis de un catalizador fluorado, fluoran el material de partida 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFC-1233zd) para producir 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. A continuación, en la fase líquida bajo la acción de una base fuerte para retirar HF y producir HFO-1234ze. La patente china No. CN1852880A, las patentes japonesas Nos. JP10007605, JP 11140002, y las patentes de EE.UU. Nos. S6124510, 5986151 describen un método que, bajo la acción de un catalizador apropiado, deshidrofluoran 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para producir HFO-1234ze. Este método tiene una relativamente alta velocidad de conversión unidireccional. La publicación de patente china No. CN200710090535.2 y CN200810000765.X publicó un método que convierte 1,1,3,3-pentacloropropano, bajo la acción de un catalizador de fluoración, en HFO-1234ze. Este método primero florea 1,1,1,3,3-pentacloropropano para producir HCFC-1233zd y una pequeña cantidad de HFC-245fa. A continuación, sin purificación, la mezcla se coloca en una segunda reacción de fluoración para producir HFO-1234ze. El producto se separa mediante una columna de destilación para producir HFO-1234ze. Los HCFC-1233zd y HFC-245fa sin reaccionar se hacen circular de nuevo al segundo reactor.

45 El documento US2012/271070 se refiere a un procedimiento para producir conjuntamente HFO-1234ze, HFC-245fa así como tras-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) que no describe la presencia de oxígeno durante la reacción.

En la producción industrial, el HFC-245fa se prepara principalmente en fase líquida, y el HFO-1234ze se prepara principalmente en fase gaseosa. La producción de HFC-245fa en la fase líquida genera una gran cantidad de líquido residual y la producción a menudo no puede ser continua.

50 Y, en la producción en fase gaseosa de HFO-1234ze, el HFC-245fa es un subproducto, que necesitaría ser deshidrofluorado adicionalmente. La reacción de deshidrofluoración tiende a inactivar los catalizadores. La presente invención proporciona métodos para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa. Estos métodos pueden superar la deficiencia en la técnica y producir dos productos al mismo tiempo.

Sumario de la invención

Las realizaciones de la invención proporcionan métodos para producir conjuntamente HFO-123ze y HFC-245fa.

Para conseguir el objetivo de la invención, la invención incluye las siguientes realizaciones.

- 5 Un método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa, caracterizado por el hecho de que el método comprende las siguientes etapas:
- (1) introducir en el primer reactor (1) una corriente de material de partida que contiene HF anhidro y HCC-240fa (10). En presencia de un gas oxidante, bajo la acción de un catalizador de fluoración, el material de partida HF anhidro y HCC-240fa reacciona para producir una corriente (11) de producto;
- 10 (2) introducir la corriente (11) de producto en la primera torre (2) de separación. Una corriente (12) de material que contiene HCl, se forma en la parte superior de la torre de separación. Una corriente (13) de material que contiene HFC-245fa, HCFC-1233zd y HF se forma en la caldera de la torre de separación;
- (3) introducir una corriente (13) de material en el segundo reactor (3). Al mismo tiempo, hacer pasar gas (14) oxidante dentro del segundo reactor (3). Bajo la acción de un catalizador de fluoración, la reacción continúa y produce una corriente (15) de producto;
- 15 (4) suministrar la corriente (15) de producto dentro de la segunda torre (4) de separación. Una corriente (16) de material que contiene HCl y trans-HFO-1234ze se forma en la parte superior de la torre de separación. La corriente (16) de material, después de lavar con agua, se destila y seca para producir trans-HFO-1234ze. Una corriente (17) de material que contiene cis-HFO-1234ze, HFC-245fa, HCFC-1233zd, HCFC-244fa y HF se forma en la caldera de la torre de separación;
- 20 (5) introducir la corriente (17) de material en un recipiente (5) estático. Después se separan las capas, la capa superior es un flujo (18) de material, que comprende principalmente HF, se hace circular dentro del reactor (1). La capa inferior es una fase orgánica que forma una corriente (19) de material que comprende cis-HFO-1234ze, HFC-245fa y HCFC-1233zd;
- 25 (6) introducir la corriente (19) de material dentro de una tercera torre (6) de separación. Una corriente (20) de material formada en la parte superior de la torre de separación comprende principalmente cis-HFO-1234ze. Una corriente (21) de material formada en la caldera de la torre de separación comprende HFC-245fa y HCFC-1233zd. La corriente (20) de material, después de la isomerización, produce trans-HFO-1234ze;
- 30 (7) introducir la corriente (21) de material en la cuarta torre (7) de separación. Una corriente (22) de material formada en la parte superior de la torre de separación comprende HFC-245fa. Una corriente (23) de material formada en la caldera de la torre de separación que comprende HCFC-1233zd. La corriente (23) de material se hace circular de nuevo dentro de la primera torre (2) de separación o el segundo reactor (3).
- En el primer reactor (1), la temperatura de reacción es preferentemente 200-250°C, la presión de reacción es preferentemente 0.2-0.8 MPa, la relación molar de HF a HCC-240fa es preferentemente de 3:1 a 8:1, la velocidad de flujo del gas es preferentemente 300-1000 h⁻¹. En realizaciones más preferidas, la temperatura de reacción es preferentemente 180-260°C, la presión de reacción es 0.2-0.5 MPa, la relación molar de HF a HCC-240fa es preferentemente de 6:1 a 18:1, la velocidad de flujo de gas es preferentemente 300-800 h⁻¹.
- 35 En el segundo reactor (3), la temperatura de reacción es preferentemente 300-380°C, la presión de reacción es preferentemente 0.2-0.8 MPa, la relación molar de HF a HCC-240fa es preferentemente de 3:1 a 8:1, la velocidad de flujo de gas es preferentemente 300-800 h⁻¹.
- 40 En la primera torre (2) de separación, la presión de separación es preferentemente 0.2-0.8 MPa, la temperatura de separación es preferentemente 50-100°C. Más preferentemente, en la primera torre (2) de separación, la presión de separación es la misma que la presión de reacción en el primer reactor (1), la presión de separación es 0.3-0.5 MPa, y la temperatura de separación es 60-80°C. La parte superior de la primera torre (2) de separación se enfría preferentemente con un refrigerante, y la temperatura del refrigerante es preferentemente -40 - -20°C.
- 45 En la segunda torre (4) de separación, la presión de separación es preferentemente 0.2-0.8 MPa, y la temperatura de separación es preferentemente 50-90°C. Más preferentemente, en la segunda torre (4) de separación, la presión de separación es la misma que la presión de reacción en el primer reactor (1), la presión de separación es 0.3-0.5 MPa, y la temperatura de separación es 50-70°C. La parte superior de la segunda torre (4) de separación se enfría preferentemente con un refrigerante, y la temperatura del refrigerante es preferentemente -50 - -30°C.
- 50 En la tercera torre (6) de separación, la presión de separación es preferentemente 0.1-1.2 MPa, y la temperatura de separación es preferentemente 50-100°C. La parte superior de la tercera torre (6) de separación se enfría preferentemente con un refrigerante, y la temperatura del refrigerante es preferentemente 0-20°C.
- En la cuarta torre (7) de separación, la presión de separación es preferentemente 0.2-0.9 MPa, y la temperatura de

separación es preferentemente 60-110°C. La parte superior de la tercera torre (6) de separación se enfría preferentemente con un refrigerante, y la temperatura del refrigerante es preferentemente 10-18°C.

5 La presente invención proporciona un método para isomerización. La corriente (20) de material se introduce en el tercer reactor (8). Bajo la acción de un catalizador de isomerización, se produce la isomerización para producir una corriente (26) de material que comprende trans-HFO-1234ze y cis-HFO-1234ze. La corriente (26) de material se introduce en la quinta torre (9) de separación. Después de la separación, se obtiene una corriente (25) de material que comprende trans-HFO-1234ze en la parte superior de la torre de separación. Una corriente (24) de material que comprende cis-HFO-1234ze se obtiene en la caldera de la torre de separación. La corriente (24) de material se hace circular dentro del tercer reactor (8).

10 En el tercer reactor (8), la temperatura de reacción es preferentemente 180-220°C, la presión de reacción es preferentemente 0-1.0 MPa.

En la quinta torre (9) de separación, la presión de separación es preferentemente 0.3-0.5 MPa, y la temperatura de separación es preferentemente 50-100°C. La parte superior de la quinta torre (9) se enfría preferentemente con un refrigerante, y la temperatura del refrigerante es preferentemente -10 - -30°C.

15 Los catalizadores de fluoración para uso con realizaciones de la invención preferentemente son catalizadores de oxofluoruro de cromo que contiene hierro. En los catalizadores de oxofluoruro de cromo que contiene hierro, el cromo da cuenta del 80-100% basado en la masa de los metales activos. El catalizador de oxofluoruro de cromo que contiene hierro puede comprender además otros metales activos. Los otros metales activos son preferentemente uno, dos, tres, o cuatro tipos de metales seleccionados de Mg, Zn, Al y La.

20 Los catalizadores de isomerización para uso con realizaciones de la invención preferentemente son catalizadores de oxofluoruro de cromo y/o catalizadores de trifluoruro de aluminio.

25 Las características físicas de los catalizadores para uso con realizaciones de la invención preferentemente no son importantes. Por ejemplo, las formas de estos catalizadores pueden incluir esferas, copos, y gránulos. Aunque no es necesario, estos catalizadores preferentemente se someten a tratamientos de fluoración antes de su uso, que por ejemplo pueden ser pretratamiento con HF. Se cree que este pretratamiento convierte óxidos sobre las superficies de los catalizadores en fluoruros. Este pretratamiento se puede conseguir con los catalizadores y HF en un reactor de catalizador apropiado. Esto se puede realizar a una temperatura seleccionada, alrededor de 200-300°C, haciendo pasar HF anhidro a través del catalizador durante 15-400 minutos. Un método para tal preparación se puede encontrar en la patente china No. CN1408476.

30 Para resolver el problema de que los alquenos son propensos a polimerizarse para formar carbonización, según las realizaciones de la invención, se hace pasar al reactor oxígeno gaseoso oxidante.

La cantidad de gas oxidante añadido es preferentemente 0.1-20% de la cantidad de HCC-240fa.

35 Según realizaciones de la invención, los reactores, torres de destilación, y tubos/tuberías de suministro de material relacionados, tubos de descarga, y unidades relacionadas deben estar hechos de materiales resistentes a la corrosión. Los materiales típicos resistentes a la corrosión incluyen aleación de Ni, acero inoxidable, acero revestido de cobre, etc.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 ilustra un diagrama de flujo de un procedimiento de la invención, en el que se muestran los flujos de material.

40 La Fig. 2 ilustra un diagrama de flujo de un procedimiento de la invención, en el que se muestran los flujos de material.

La Fig. 3 ilustra un diagrama de flujo de un procedimiento de la invención, en el que se muestran los flujos de material.

Equipo:

45 1. Primer reactor, 2. Primera torre de separación, 3. Segundo reactor, 4. Segunda torre de separación, 5. Recipiente estático, 6. Tercera torre de separación, 7. Cuarta torre de separación, 8. Tercer reactor, 9. Quinta torre de separación.

Flujos de material (corrientes de material):

50 10. Corriente de material de partida que contiene HF anhidro y HCC-240fa, 11. Corriente de producto de reacción, 12. Corriente de material que contiene HCl, 13. Corriente de material que contiene HFC-245fa, HCFC-1233zd y HF, 14 Oxígeno, 15. Corriente de producto de reacción, 16. Corriente de material que contiene HCl y trans-HFO-1234ze, 17. Corriente de material que contiene cis-HFO-1234ze, HFC-245fa, HCFC-1233zd, HCFC-244fa y HF, 18. Corriente

de material que contiene principalmente HF, 19. Corriente de material que contiene cis-HFO-1234ze, HFC-245fa y HCFC-1233zd, 20. Corriente de material que contiene principalmente cis-HFO-1234ze, 21. Corriente de material que contiene HFC-245fa y HCFC-1233zd, 22. Corriente de material que contiene HFC-245fa, 23. Corriente de material que contiene HCFC-1233zd, 24. Corriente de material que contiene cis-HFO-1234ze, 25. Corriente de material que contiene trans-1234ze, 26. Corriente de material que contiene trans-HFO-1234ze y cis-HFO-1234ze.

Descripción detallada

Ejemplo 1. Preparación de catalizador de fluoración en fase gaseosa

Los compuestos de hidroxilo obtenidos de una disolución que contiene 1 g de $ZnCl_2$, 13 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 1 g de $FeCl_3 \cdot 9H_2O$, y 360 g de disolución de $CrCl_3$ al 10% por precipitación. Calentar los precipitados y a continuación tratar los precipitados con HF para obtener sales de fluoruro metálico mixto. Añadir 15 ml de las sales de fluoruro de metales mixtos en un reactor de aleación Monel. Hacer pasar cloro gaseoso durante 4 horas a 400°C. Usar nitrógeno para retirar cloro gaseoso residual. A continuación, bajar la temperatura hasta una temperatura apropiada para la reacción y hacer pasar material gaseoso dentro del reactor para permitir que ocurra la reacción.

Ejemplo 2. Producción conjunta de trans-HFO-1234ze y HFC-245fa

Usar un tubo de acero inoxidable (\varnothing 50 mm; 50 mm de diámetro) como primer reactor (1). Cargar un catalizador preparado en el Ejemplo 1 dentro del primer reactor (1). Las condiciones de reacción se controlan como sigue: temperatura de reacción 200°C, presión de reacción 0.4 MPa, velocidad espacial (desplazamiento de volumen) 600 h^{-1} , relación molar de 240fa:HF:O₂ = 1:10:0.03. Las selectividades de productos en la corriente (11) de producto producidas de este modo son: HFO-1233zd (91.32%), HFO-1234ze (1.06%), HFC-245fa (4.90%), HCFC-244fa (2.72%). La velocidad de conversión de HCC-240fa es 95.8%.

Introducir la corriente (11) de producto dentro de la primera torre (2) de separación para separar los componentes. La caldera de la torre de separación tiene un volumen de 30 l, un diámetro de 25 mm, y una altura de 5.6 m. Las condiciones de funcionamiento se controlan a: temperatura de la caldera 70°C, presión 0.4 MPa, y temperatura del refrigerante -30°C. Después de la separación, la corriente (12) de material formada en la parte superior de la torre de separación contiene las principales composiciones con los siguientes contenidos molares: HCl (97.32%), HFO-1233zd (1.0%), y HF (0.90%). La corriente (13) de material formada en la caldera de la torre de separación tiene las principales composiciones con los contenidos molares siguientes: HF (89.2%), HFO-1233zd (9.12%), y HFC-245fa (0.89%).

Introducir la corriente (13) de material dentro del segundo reactor (3). Añadir un catalizador del Ejemplo 1 dentro del segundo reactor (3). Controlar las condiciones de reacción como sigue: temperatura de reacción 360°C, presión de reacción 0.3 MPa, velocidad espacial 400 h^{-1} , y una relación molar de la fase orgánica a oxígeno 1:0.05. En la corriente (15) de producto formada de este modo, las composiciones principales tienen los contenidos molares: E-HFO-1234ze (48.15%), Z-HFO-1234ze (21.01%), E-HFO-1233zd (13.97%), Z-HFO-1233zd (3.59%), HFC-245fa (11.62%), y HCFC-244fa (1.51%).

Introducir la corriente (15) de producto dentro de la segunda torre (4) de separación para efectuar la separación. Las condiciones de separación se controlan como sigue: temperatura de la caldera 70°C, presión 0.3 MPa, y temperatura de refrigerante -30°C. En la corriente (16) de material formada en la parte superior de la torre de separación, las composiciones principales tienen los contenidos molares: E-HFO-1234ze (33.2%), Z-HFO-1234ze (8.56%), y HCl (55%). En la corriente (19) de material formada en la caldera de la torre de separación, las composiciones principales tienen los contenidos molares: HF (87.4%), E-HFO-1234ze (0.45%), Z-HFO-1234ze (2.06%), HFC-245fa (1.99%), E-HFO-1233zd (5.4%), y Z-HFO-1233zd (1.90%).

Introducir la corriente (19) de material de la caldera en la tercera torre (6) de separación para efectuar la separación. Las condiciones de separación se controlan como sigue: temperatura de la caldera 70°C, presión 0.5 MPa, y temperatura del refrigerante en la parte superior de la torre 0°C. En la corriente (20) de material formada en la parte superior de la torre, las composiciones principales tienen los contenidos molares: Z-HFO-1234ze (99.10%). En la corriente (21) de material formada en la parte inferior de la torre, las principales composiciones tienen los contenidos molares: HFC-245fa (25.17%), E-HFO-1233zd (52.3%), y Z-HFO-1233zd (12.89%).

Introducir la corriente (21) de material de la parte inferior de la torre dentro de la cuarta torre (7) de separación para efectuar la separación. Las condiciones de separación se controlan como sigue: temperatura de la caldera 70°C, presión 0.5 MPa, y temperatura del refrigerante en la parte superior de la torre 15°C. En la parte superior de la torre, la corriente (22) de material formada de este modo comprende principalmente HFC-245fa, en la que el contenido molar de HFC-245fa da cuenta del 99.26% de la corriente (22) de material total. En la caldera, se forma una corriente (23) de material, en la que los contenidos molares de las composiciones principales son: E-HFO-1233zd (78.3%), y Z-HFO-1233zd (19.33%).

Añadir la corriente (20) de material de la parte superior de la tercera torre (6) de separación en el tercer reactor (8) para realizar la isomerización. La temperatura de reacción es 200°C. La velocidad espacial del material es 80 h^{-1} . En el material de la corriente formado en la caldera, las composiciones principales tienen los contenidos molares: E-

HFO-1234ze (85.5%) y Z-HFO-1234ze (14.5%).

5 Introducir la corriente (26) de material de la parte inferior del tercer reactor (8) en la quinta torre (9) de separación. Las condiciones de separación son: temperatura de la caldera 70°C, presión 0.5 MPa, y la temperatura del refrigerante en la parte superior de la torre -20°C. La corriente (25) de material obtenida de la parte superior de la torre contiene trans-HFO-1234ze, en la que los contenidos molares de trans-HFO-1234ze, con relación al total de la corriente (25) de material, es 99.94%. En la parte inferior de la torre, se obtiene una corriente (4) de material, el contenido molar de la composición principal, Z-HFO-1234ze, es 98.36%.

Ejemplo 3. Preparación de HCFC-1233zd

10 En un tubo de acero inoxidable (Ø 50 mm), se introduce un catalizador del Ejemplo 1 (después del tratamiento como se muestra en el Ejemplo 1). La cantidad de llenado es 50 ml. Primero, hacer pasar HCC-240fa, HF anhidro y O₂ a través de un recipiente de precalentamiento, a 220°C, para precalentar completamente la mezcla. A continuación, introducir la mezcla en el reactor para llevar a cabo la reacción. La relación molar de HF anhidro, HCC-240fa y oxígeno es 10:1:0.02, la velocidad espacial es 700 h⁻¹, la temperatura de reacción es 180-260°C, y la presión de reacción es 0.3 MPa. La corriente de producto que sale del reactor se analiza con GC-MS y los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Comparación de temperatura

Temperatura de reacción	Porcentaje de conversión de HCC-240fa, %	Selectividad del producto de salida			
		HFO-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa	HCFC-244fa
180°C	87%	93.44%	0.75%	1.56%	4.25%
200°C	94.5%	91.5%	1.25%	3.74%	3.51%
220°C	96.2%	90.68%	1.46%	4.82%	3.04%
240°C	96.4%	81.55%	1.35%	14.26%	2.84%
260°C	96.8%	75.64%	1.52%	20.78%	2.06%

Ejemplo 4. Preparación de HCFC-1233zd

20 En un tubo de acero inoxidable (Ø 50 mm), se introduce un catalizador del Ejemplo 1 (después del tratamiento como se muestra en el Ejemplo 1). La cantidad de llenado es 50 ml. Primero, hacer pasar HCC-240fa y HF anhidro a través de un recipiente de precalentamiento, a 220°C para mezclar y precalentar la mezcla. A continuación, introducir la mezcla en el reactor para llevar a cabo la reacción. La temperatura de reacción es 220°C, la velocidad espacial es 700 h⁻¹, y la presión de reacción es 0.3 MPa. Las relaciones molares de HF y HCC-240fa son variadas. La corriente de producto que sale del reactor se analiza con GC-MS y los resultados se resumen en la tabla 2.

25 Tabla 2. Relaciones de materiales

Relación molar de HF:240fa:O ₂	Porcentaje de conversión de 240fa, %	Selectividades del producto de salida			
		HFO-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa	HCFC-244fa
3:1:0.005	43.2%	98.75%	0.30%	0.54%	0
6:1:0.005	77.45%	96.40%	0.81%	1.54%	1.25%
9:1:0.005	95.8%	90.94%	1.40%	4.62%	3.04%
12:1:0.005	96.2%	89.72%	4.45%	2.89%	2.94%
15:1:0.005	97.1%	89.69%	5.14%	3.04%	2.13%
18:1:0.005	98.2%	89.77%	5.21%	2.98%	2.04%

Ejemplo 5. Preparación de HCFC-1233zd

En un tubo de acero inoxidable (Ø 50 mm), se introduce un catalizador del Ejemplo 1 (después del tratamiento como se muestra en el Ejemplo 1). La cantidad de carga es 50 ml. Primero, hacer pasar HCC-240fa, HF anhidro y O₂ a

través de un recipiente de precalentamiento, a 220°C, para precalentar completamente la mezcla. A continuación, introducir la mezcla dentro del reactor, a diferentes velocidades espaciales, para llevar a cabo la reacción. La temperatura de reacción es 22°C, la relación molar de HF anhidro, HCC-240fa y oxígeno es 10: 1: 0.005, y la presión de reacción es 0.3 MPa. Los resultados se resumen en la tabla 3.

5 Tabla 3. Comparación de la velocidad espacial de reacción

Velocidad espacial (h ⁻¹)	Porcentaje de conversión de 240fa, %	Selectividades del producto de salida			
		HFO-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa	HCFC-244fa
300	99.12%	93.08%	3.78%	1.58%	1.56%
400	98.65%	93.53%	3.04%	1.67%	1.76%
500	98.10%	92.52%	2.45%	2.89%	2.14%
600	97.30%	91.68%	1.79%	3.77%	2.76%
700	96.20%	90.68%	1.46%	4.82%	3.04%
800	90.15%	90.42%	0.97%	5.14%	3.47%

Ejemplo 6. Preparación de HCFC-1233zd

10 En un tubo de acero inoxidable (Ø 50 mm), se introduce un catalizador del Ejemplo 1 (después del tratamiento como se muestra en el Ejemplo 1). La cantidad de llenado es 50 ml. Primero, hacer pasar HCC-240fa, HF anhidro y O₂ a través de un recipiente de precalentamiento, a 220°C, para precalentar completamente la mezcla. A continuación, introducir, a diferentes temperaturas, la mezcla en el reactor para llevar a cabo la reacción. La temperatura de reacción es 220°C, la relación molar de HF anhidro, HCC-240fa, y oxígeno es 10: 1: 0.005, y la velocidad espacial es 700 h⁻¹. Los resultados se resumen en tabla 4.

Tabla 4. Comparación de presión de reacción

Presión de reacción (MPa)	Porcentaje de conversión de 240fa, %	Selectividades del producto de salida			
		HFO-1233zd	HFO-1234ze	HFC-245fa	HCFC-244fa
0.2	96.3%	91.66%	3.05%	3.84%	1.45%
0.3	96.2%	90.68%	1.46%	4.82%	3.04%
0.4	96.4%	90.32%	1.02%	5.51%	3.15%
0.5	96.5%	89.22%	0.49%	7.22%	3.07%

15

Ejemplo 7. Preparación de HFO-1234ze

20 En un tubo de acero inoxidable de (Ø 50 mm) como segundo reactor (3), se introduce un catalizador del Ejemplo 1 (después del tratamiento como se muestra en el Ejemplo 1). La cantidad de llenado es 50 ml. Primero, una corriente (13) de material que contiene HCFC-240fa y HF formada en la caldera de la primera torre de separación se hace pasar, junto con O₂, a través de un recipiente de precalentamiento, a 300°C, para precalentar completamente la mezcla. A continuación, introducir, a diferentes temperaturas, la mezcla en el segundo reactor (3) para llevar a cabo la reacción. La relación molar de la fase orgánica a oxígeno es 1: 0.005, la velocidad espacial es 400 h⁻¹, y la presión de reacción es 0.3 MPa. Los resultados de la comparación de la temperatura de reacción se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Comparación de temperatura de reacción

Composición de la fase orgánica (% en moles)	Temperatura de reacción	Contenidos molares de las composiciones de salida (%)					
		HFO-1234ze		HFO-1233zd		HFC-245fa	HCFC-244fa
		E	Z	E	Z		
HF 91.89, 1234ze 0.40	300°C	20.17	6.49	37.23	15.94	18.47	1.70
1233zd 6.58,	320°C	33.19	12.24	19.64	10.76	11.97	0.41
245fa 0.88,	340°C	40.05	16.35	23.15	6.28	12.35	1.82
HCl 0.04	360°C	48.15	21.01	13.97	3.59	11.62	1.51
244fa 0.21	380°C	48.35	21.54	13.02	3.42	11.52	1.15

Ejemplo 8. Preparación de HFO-1234ze

5 En un tubo de acero inoxidable (Ø 50 mm) como segundo reactor (3), se introduce un catalizador del Ejemplo 1 (después del tratamiento como se muestra en el Ejemplo 1). La cantidad de llenado es 50 ml. Primero, una corriente (13) de material que contiene HCC-240fa y HF formada en la caldera de la primera torre de separación se hace pasar, junto con O₂, a través de un recipiente de precalentamiento, a 300°C, para precalentar completamente la mezcla. A continuación, introducir, a diferentes temperaturas, la mezcla en el segundo reactor (3) para llevar a cabo la reacción. La relación molar de la fase orgánica a oxígeno es 1: 0.005, la velocidad espacial es 400 h⁻¹, y la temperatura de reacción es 360°C. Los resultados de la comparación de la presión de reacción se resumen en la tabla 6.

Tabla 6. Comparación de la presión de reacción

Composición de la fase orgánica (% en moles)	Presión de reacción MPa	Contenidos molares de las composiciones de salida (%)					
		HFO-1234ze		HFO-1233zd		HFC-245fa	HCFC-244fa
		E	Z	E	Z		
HF	0.2	49.07	22.42	13.84	3.67	10.24	0.76
91.67	0.3	48.15	21.01	13.97	3.59	11.62	1.51
1234ze 0.54	0.4	42.05	16.04	13.05	3.47	23.85	2.82
1233zd	0.5	37.29	13.48	13.04	3.06	30.09	3.04
7.28, 245fa 0.16	0.6	31.05	10.94	13.16	3.48	38.52	2.85
HCl 0.06							
244fa 0.29							

Ejemplo 9. Funcionamiento de la primera torre (2) de separación, separación de HCl

15 Introducir la corriente (11) de producto formada en la primera reacción en la primera torre (2) de separación para fraccionar los componentes. En la corriente (11) de producto, los principales contenidos molares de las composiciones son: HF (45.1%), HCl (48.94%), HCFC-1233zd (5.06%), y otra fase orgánica (5.96%). Las eficiencias de separación a diferentes temperaturas y presiones se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Separación de la primera torre de separación

Temperatura de la caldera (°C)	Presión (MPa)	Temperatura del refrigerante en la parte superior (°C)	Contenidos molares en las composiciones de la parte superior (%)		
			HF	HCl	其他
60	0.3	-30	1.91	96.34	1.75
	0.4		0.94	97.25	1.81
	0.5		0.89	97.46	1.65
60	0.4	-30	0.94	97.25	1.81
70			2.94	90.16	6.9
80			5.04	82.27	12.69
60	0.4	-20	4.05	86.02	9.93
		-30	0.94	97.25	1.81
		-40	0.25	98.45	1.3

Ejemplo 10. Funcionamiento de la segunda torre de separación, separación de trans-HFO-1234ze

5

Introducir la corriente (15) de producto del segundo reactor en la segunda torre (4) de separación para realizar la separación. En la corriente (15) de producto, los contenidos molares de las principales composiciones son: HF (44.15%), HCl (27.78%), HFO-1234ze (22.14%), HCFC-1233zd (4.41%), y HFC-245fa (1.25%). Las eficiencias de separación a diferentes temperaturas y presiones se resumen en la Tabla 8

Tabla 8. Separación en la segunda torre (4) de separación

Temperatura de la caldera (°C)	Presión (MPa)	Temperatura del refrigerante (°C)	Contenidos molares de las composiciones de la parte superior (%)			
			E-HFO-1234ze	Z-HFO-1234ze	E-HFO-1233zd	HFC-245fa
50	0.3	-40	97.91	0.21	1.34	0.54
	0.4		98.52	0.16	1.03	0.29
	0.5		99.15	0.08	0.64	0.13
50	0.4	-40	98.52	0.16	1.03	0.29
60			94.32	0.69	3.79	1.05
70			89.77	1.01	6.25	2.97
50	0.4	-30	95.59	0.48	2.85	0.96
		-40	98.52	0.16	1.03	0.29
		-50	99.04	0.09	0.83	0.04

10 Ejemplo 11. Funcionamiento de la tercera torre (6) de separación, separación de cis-HFO-1234ze

Introducir la corriente (19) del producto del recipiente (5) estático en la tercera torre de separación para realizar la separación. En la corriente (19) de producto, los contenidos molares de las composiciones principales son: Z-HFO-1234ze (49.87%), Z-HFO-1233zd (26.51%), E-HFO-1233zd (6.46%), y HFC-245fa (12.67%). Las eficiencias de separación a diferentes temperaturas y presiones se resumen en la Tabla 9.

15

Tabla 9. Eficiencia de separación de la tercera torre (6) de separación

Temperatura de la caldera (°C)	Presión (MPa)	Temperatura del refrigerante (°C)	Contenidos molares de la fase orgánica en la parte superior (%)			
			E-HFO-1234ze	Z-HFO-1234ze	E-HFO-1233zd	HFC-245fa
70	0.3	0	94.85	3.49	0.40	1.26
	0.4		97.06	2.04	0.16	0.74
	0.5		99.10	0.71	0.03	0.16
70	0.5	0	99.10	0.71	0.03	0.16
80			98.25	1.34	0.12	0.29
90			97.36	1.97	0.19	0.48
70	0.5	10	91.04	6.21	0.69	2.06
		0	99.10	0.71	0.03	0.16
		-10	99.26	0.62	0.02	0.10

Ejemplo 12. Funcionamiento de la cuarta torre (7) de separación, separación de HFC-245fa

5 Introducir la corriente (21) de producto de la tercera torre (6) de separación en la cuarta torre (7) de separación para realizar la separación. En la corriente (21) de producto formada en la caldera, los contenidos molares de las principales composiciones son: HFC-245fa (50.82%), Z-HFO-1233zd (39.42%), y E-HFO-1233zd (9.76%). Las eficiencias de separación a diferentes temperaturas se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Eficiencias de separación de la cuarta torre (7) de separación.

Temperatura de la caldera (°C)	Presión (MPa)	Temperatura del refrigerante (°C)	Contenidos en moles de la fase orgánica en la parte superior (%)		
			HFC-245fa	E-HFO-1233zd	Z-HFO-1233zd
70	0.3	15	95.35	3.49	1.16
	0.4		97.94	1.28	0.78
	0.5		99.26	0.53	0.21
70	0.5	15	99.26	0.53	0.21
80			97.35	1.79	0.86
90			94.29	3.97	1.74
70	0.5	20	92.34	6.49	1.17
		15	99.26	0.53	0.21
		10	99.40	0.46	0.14

10 Ejemplo 13. Isomerización de cis-1234ze para producir trans-1234ze.

15 Controlar la presión de reacción en el tercer reactor (8) a 0.4 MPa. En la corriente (20) de material añadida al tercer reactor (8), los contenidos molares de las principales composiciones son: Z-HFO-1234ze (99.10%), Z-HFO-1233zd (0.71%), E-HFO-1233zd (0.03%), y HFC-245fa (0.16%). A diferentes temperaturas y diferentes velocidades espaciales, los contenidos molares de las principales composiciones en la corriente (26) de material son como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparación en el tercer reactor (8)

Temperatura del reactor (°C)	Velocidad espacial (h ⁻¹)	Contenidos molares de la fase orgánica en la salida del reactor (%)	
		E-HFO-1234ze	Z-HFO-1234ze
180	80	69.0	31.0
200		85.5	14.5
220		84.9	15.1
200	60	85.7	14.3
	80	85.5	14.5
	100	79.6	20.4

Ejemplo 14. La quinta torre (9) de separación, separación de E-1234ze

5 Añadir corriente (26) de material a la quinta torre (9) de separación para realizar la separación. En la corriente (26) de material, los contenidos molares de las principales composiciones son: E-HFO-1234ze (85.5%) y Z-HFO-1234ze (14.5%). Los datos de separación se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Separación en la quinta torre de separación

Temperatura del reactor (°C)	Temperatura del refrigerante (°C)	Contenidos molares de la fase orgánica en la salida del reactor (%)	
		E-HFO-1234ze	Z-HFO-1234ze
60	-20	94.67	5.33
70		99.94	0.06
80		99.95	0.05
70	-30	99.95	0.05
	-20	99.94	0.06
	-10	86.98	13.02

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa, caracterizado por el hecho de que el método comprende las siguientes etapas:

5 (1) añadir a un primer reactor (1) una corriente (10) de material de partida que contiene HF anhidro y HCC-240fa, y en presencia de oxígeno y la acción de un catalizador de fluoración, hacer reaccionar el HF anhidro y HCC-240fa para producir una corriente (11) de producto;

(2) añadir la corriente (11) de producto a una primera torre (2) de separación para formar una corriente (12) de material que contiene el HCl en la parte superior de la primera torre de separación y una corriente (13) de material que contiene HFC-245fa, HCFC-1233zd y HF en una caldera de la primera torre de separación;

10 (3) introducir la corriente (13) de material en un segundo reactor (3) y simultáneamente introducir en el segundo reactor (3) oxígeno para reaccionar, bajo la acción de un catalizador de fluoración, y formar una corriente (15) de producto;

15 (4) introducir la corriente (15) de producto en una segunda torre (4) de separación para formar una corriente (16) de material que contiene HCl y trans-HFO-1234ze en la parte superior de la segunda torre de separación, y una corriente (17) de material que contiene cis-HFO-1234ze, HFC-245fa, HCFC-1233zd, HCFC-244fa y HF en la caldera de la segunda torre de separación, en el que la corriente (16) de material, después de lavado con agua, separación, y secado, produce trans-HFO-1234ze;

20 (5) Introducir la corriente (17) de material en un recipiente (5) estático; después de la separación de capas, hacer circular la capa superior, corriente (18) de material que comprende principalmente HF, de nuevo al primer reactor (1), en el que la corriente (19) de material que forma la fase orgánica de la capa inferior comprende cis-HFO-1234ze, HFC-245fa y HCFC-1233zd;

25 (6) introducir la corriente (19) de material en una tercera torre (6) de separación, en el que se forma una corriente (20) de material en la parte superior de la torre de separación y contiene principalmente cis-HFO-1234ze, y una corriente (21) de material formada en la caldera de la tercera torre de separación comprende HFC-245fa y HCFC-1233zd, en el que la corriente (20) de material se isomeriza para producir trans-HFO-234ze;

30 (7) introducir la corriente (21) de material en una cuarta torre de separación, en el que una corriente (22) de material formada en la parte superior de la cuarta torre de separación comprende HFC-245fa, y una corriente (23) de material formada en la caldera de la cuarta torre de separación comprende HCFC-1233zd, en el que la corriente (23) de material se hace circular de nuevo a la primera torre (2) de separación o al segundo reactor (3).

2. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el primer reactor (1), una temperatura de reacción es 200-250°C, una presión de reacción es 0.2-0.8 MPa, una relación molar de HF a HCC-240fa es de 3:1 a 18:1, y una velocidad espacial es 300-1000 h⁻¹.

35 3. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en el segundo reactor (3), una temperatura de reacción es 300-380°C, una presión de reacción es 0.2-0.8 MPa, una relación molar de HF a HCC-240fa es de 3:1 a 8:1, y una velocidad espacial es 300-800 h⁻¹.

40 4. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la primera torre (2) de separación, una presión de separación es 0.2-0.8 MPa, y una temperatura de separación es 50-100°C.

5. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en la primera torre (2) de separación, una presión de separación es la misma que la de la primera reacción (1), en el que la presión de separación en la primera torre de separación es 0.3-0.5 MPa y una temperatura de separación es 60-80°C.

45 6. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la segunda torre (4) de separación, una presión de separación es 0.2-0.8 MPa y una temperatura de separación es 50-90°C.

50 7. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que en la segunda torre (4) de separación, una presión de separación es la misma que en la primera reacción (1), en el que la presión de separación en la segunda torre (4) de separación es 0.3-0.5 MPa y una temperatura de separación es 50-70°C.

8. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la tercera torre (6) de separación, una presión de separación es 0.1-1.2 MPa y una temperatura de separación es 50-100°C.

9. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la cuarta torre (7) de separación, una presión de separación es 0.2-0.9 MPa y una temperatura de separación es 60-110°C.
- 5 10. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la corriente (20) de material introducida en el tercer reactor (8) se isomeriza, en presencia de un catalizador de isomerización, para producir una corriente (24) de material que contiene trans-HFO-1234ze y cis-HFO-1234ze, en el que la corriente (26) de material se introduce en una quinta torre (9) de separación, en el que la corriente (25) de material formada en la parte superior de la quinta torre de separación contiene trans-HFO-1234ze, y una corriente (24) de material formada en la caldera de la quinta torre de separación contiene cis-HFO-1234ze, en el que la corriente (24) se hace circular de nuevo al tercer reactor (8).
- 10
11. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que en el tercer reactor (8) , una temperatura de reacción es 180-220°C y una presión de reacción es 0-1.0 MPa.
- 15 12. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que en la quinta torre (9) de separación, una presión de separación es 0.3-0.5 MPa y una temperatura de separación es 50-100°C.
13. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que se usa un refrigerante en la parte superior de la quinta torre (9) de separación, una temperatura del refrigerante es -10 - -30°C.
- 20 14. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador de fluoración usado en el primer reactor (1) y el segundo reactor (5) es un catalizador de oxofluoruro de cromo que contiene hierro.
- 25 15. El método para producir conjuntamente HFO-1234ze y HFC-245fa según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el catalizador de isomerización usado en el tercer reactor (8) es un catalizador de oxofluoruro de cromo y/o un catalizador de trifluoruro de aluminio.

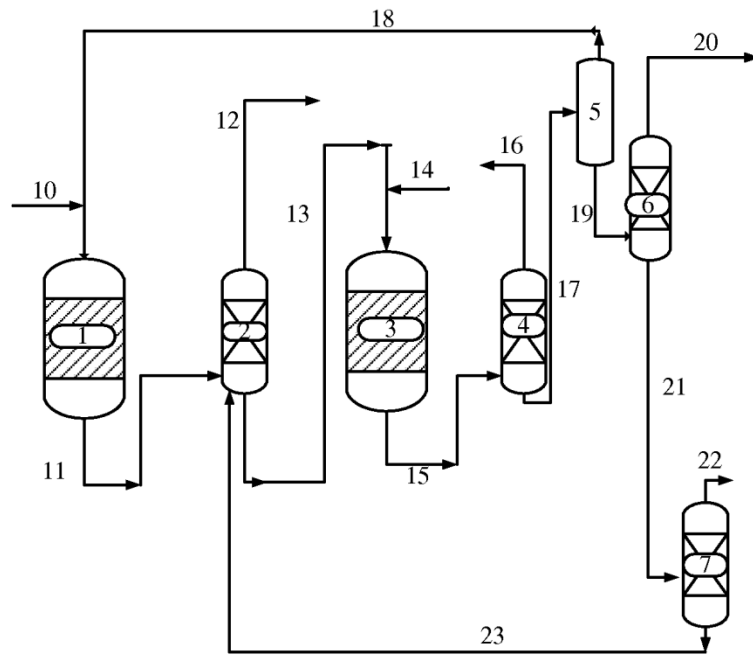


FIG. 1

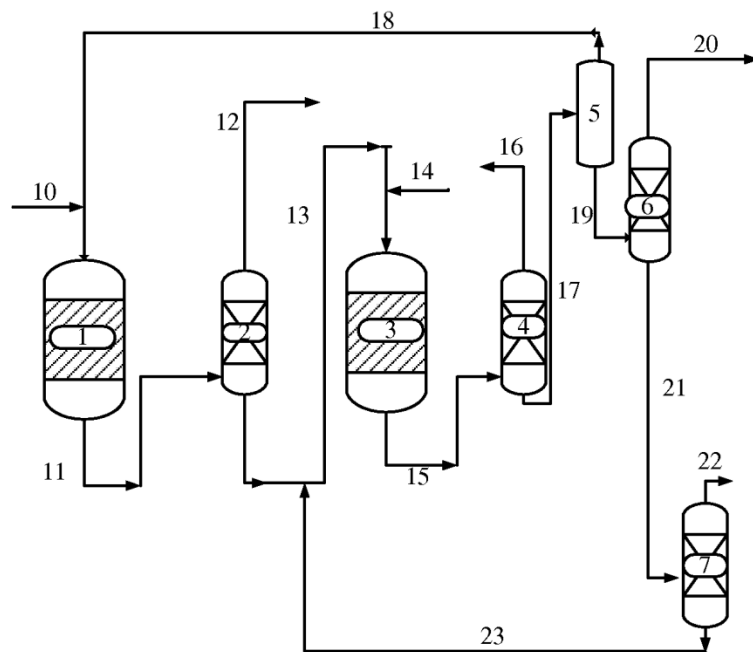


FIG. 2

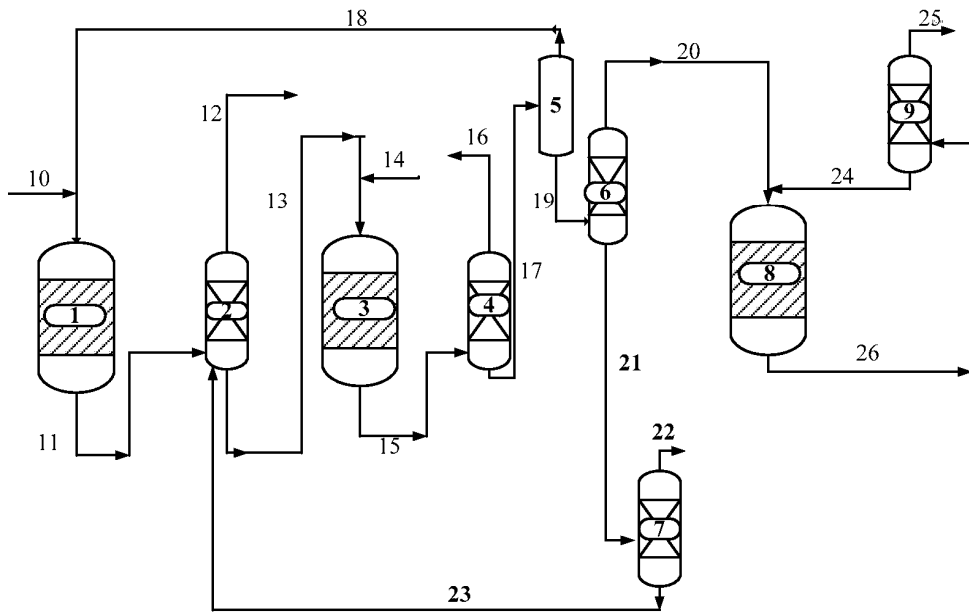


FIG. 3