

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 712**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)  
**C07C 17/38** (2006.01)  
**C07C 17/383** (2006.01)  
**C07C 17/087** (2006.01)  
**C07C 19/08** (2006.01)  
**C07C 21/18** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2007** **E 17152564 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2022** **EP 3176147**

54 Título: **Proceso para la producción de HFO trans-1234ze a partir de HFC-245fa**

30 Prioridad:

**24.08.2006 US 839873 P**  
**10.07.2007 US 775318**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.05.2022**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**  
**115 Tabor Road M/S 4D3**  
**Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU y**  
**TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 910 712 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**

Proceso para la producción de HFO trans-1234ze a partir de HFC-245fa

Esta invención se refiere a un proceso para la fabricación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO trans-1234ze). Más particularmente, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de HFO trans-1234ze primero deshidrofluorando 1,1,1,3,3-pentafluoropropano para producir así una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. A continuación, opcionalmente, recuperar fluoruro de hidrógeno, seguido de recuperación de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Tradicionalmente, los clorofluorocarburos (CFC) como el triclorofluorometano y el diclorodifluorometano se han utilizado como refrigerantes, agentes de expansión y diluyentes para la esterilización gaseosa. En los últimos años, ha habido una preocupación generalizada de que algunos clorofluorocarburos pudieran ser perjudiciales para la capa de ozono de la tierra. Como resultado, existe un esfuerzo mundial para usar halocarburos que contienen menos o ningún sustituyente de cloro. En consecuencia, la producción de hidrofluorocarburos o compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor, ha sido objeto de un interés creciente para proporcionar productos ambientalmente deseables para su uso como disolventes, agentes de expansión, refrigerantes, agentes de limpieza, propelentes de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, composiciones extintoras de fuego y fluidos de trabajo del ciclo de potencia. En este sentido, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (trans-1234ze) es un compuesto que tiene el potencial de ser utilizado como un refrigerante con cero potencial de agotamiento del ozono (ODP) y bajo potencial de calentamiento global (GWP), agente de expansión, propelente de aerosoles, disolvente, etc., y también como monómero fluorado.

Es conocido en la técnica producir HFO-1234ze (es decir, HidroFluoroOlefin-1234ze). Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5,710,352 muestra la fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) para formar HCFC-1233zd y una pequeña cantidad de HFO-1234ze, la patente de EE.UU. 5,895,825 muestra la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFC-1234ze. U.S. patent 6,472,573 también enseña la fluoración de HCFC-1233zd para formar HFO-1234ze, la patente de EE.UU. 6,124,510 muestra la formación de isómeros cis y trans de HFO-1234ze mediante la deshidrofluoración de HFC-245fa en presencia de un gas que contiene oxígeno usando una base fuerte o un catalizador basado en cromo. La patente europea EP 0939071 describe la formación de HFC-245fa mediante la fluoración de HCC-240fa a través de un producto de reacción intermedio que es una mezcla azeotrópica de HCFC-1233zd y HFO-1234ze.

El documento US-5,986,151 se refiere a un método para producir 1,1,1-trifluoropropeno que comprende deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador que comprende paladio sobre carbono en condiciones suficientes para producir de ese modo 1,1,1,3-tetrafluoropropeno, y a continuación reducir el 1,1,1,3-tetrafluoropropeno en condiciones suficientes para producir 1,1,1,3-tetrafluoropropano, y a continuación deshidrofluorar 1,1,1,3-tetrafluoropropano en condiciones suficientes para producir 1,1,1-trifluoropropeno.

Se ha determinado que estos procesos conocidos no son económicos en relación con el rendimiento de su producto. También se ha observado que se genera una cantidad significativa de cis-1234ze junto con su isómero trans en estos procesos conocidos. Por lo tanto, existe una necesidad de medios mediante los cuales se pueda aislar trans-1234ze a partir de mezclas de productos y se pueda reciclar cis-1234ze. En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso integrado para producir trans-1234ze a partir del cual se puede obtener trans-1234ze de alta pureza con un rendimiento mayor que los procesos de la técnica anterior y se puede reciclar cis-1234ze en contraste con los procesos conocidos. En particular, ahora se ha descubierto que se puede formar trans-1234ze deshidrofluorando 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en ausencia de un gas que contiene oxígeno para producir una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. A continuación, opcionalmente, pero preferiblemente, recuperar fluoruro de hidrógeno y a continuación recuperar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. A continuación, se pueden reciclar el cis-1234ze y el HFC-245fa.

**Breve descripción del dibujo**

La figura 1 es un gráfico que muestra el efecto del tiempo en la corriente en el rendimiento del catalizador de cromia fluorado (condiciones de reacción: 20 cc de catalizador, 12 g/h de HFC-245fa, 350°C, 1 atmósfera) del ejemplo 1.

**Descripción de la invención**

La invención proporciona un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

(a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en ausencia de un gas que contiene oxígeno para producir así un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, en donde la deshidrofluoración se realiza con un catalizador que comprende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fluorado en forma masiva;

(b) opcionalmente recuperar fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a); y

(c) destilar el resultado de la etapa (a) o la etapa (b) para recuperar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La invención también proporciona un proceso de fabricación integrado, continuo, para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:

1. (a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en ausencia de un gas que contiene oxígeno en una reacción en fase de vapor para producir así un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno en donde la deshidrofluoración se realiza con un catalizador que comprende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fluorado en forma masiva;

5 2. (b) recuperar fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a); y

3. (c) destilar el resultado de la etapa (a) o la etapa (b) para recuperar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La primera etapa del proceso implica la conversión catalítica de HFC-245fa mediante la deshidrofluoración de HFC-245fa para producir un resultado que comprende una combinación de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno. Las reacciones de deshidrofluoración son bien conocidas en la técnica. Preferiblemente, la deshidrofluoración de HFC-245fa se realiza en fase de vapor, y más preferiblemente en un reactor de lecho fijo en fase de vapor. La reacción de deshidrofluoración puede llevarse a cabo en cualquier recipiente de reacción o reactor adecuado, pero preferiblemente debería estar construido con materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno, como níquel y sus aleaciones, incluidos Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel o recipientes revestidos con fluoropolímeros. Estos pueden ser tubos simples o múltiples empacados con catalizador deshidrofluorante. El catalizador de deshidrofluoración comprende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fluorado en forma masiva. Otros catalizadores de deshidrofluoración son uno o más de óxidos de metales fluorados en forma masiva o soportados, haluros metálicos en forma masiva o soportados, y metales de transición, óxidos metálicos y haluros soportados sobre carbono. Estos catalizadores incluyen, no exclusivamente, alúmina fluorada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  fluorada), fluoruros metálicos (p. ej.,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ) y metales de transición soportados sobre carbono (estado de oxidación cero) como  $\text{Fe/C}$ ,  $\text{Co/C}$ ,  $\text{Ni/C}$ ,  $\text{Pd/C}$  o haluros de metales de transición. El HFC-245fa se introduce en el reactor en forma pura, forma impura o junto con un diluyente de gas inerte opcional como nitrógeno, argón o similar. En una realización preferida de la invención, el HFC-245fa se prevaporiza o se precalienta antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el HFC-245fa se vaporiza dentro del reactor. Las temperaturas de reacción útiles pueden oscilar entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 600°C. Las temperaturas preferidas pueden oscilar entre aproximadamente 150°C y aproximadamente 450°C, y las temperaturas más preferidas pueden oscilar entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 350°C. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica, presión superatmosférica o a vacío. La presión a vacío puede ser de aproximadamente 5 torr (0,0066 atm) a aproximadamente 760 torr (1 atm). El tiempo de contacto del HFC-245fa con el catalizador puede variar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, sin embargo, se pueden usar tiempos más largos o más cortos.

En la realización preferida, el flujo del proceso es hacia abajo o hacia arriba a través de un lecho del catalizador. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en el reactor. La regeneración del catalizador se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, pasando aire o aire diluido con nitrógeno sobre 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 horas a aproximadamente 3 días. A esto le sigue un tratamiento con HF a temperaturas de aproximadamente 25°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C para catalizadores de óxido de metal fluorado.

Opcionalmente, pero preferiblemente, el fluoruro de hidrógeno se recupera a continuación del resultado de la reacción de deshidrofluoración. La recuperación del fluoruro de hidrógeno se realiza haciendo pasar la composición resultante de la reacción de deshidrofluoración a través de un extractor de ácido sulfúrico para eliminar el fluoruro de hidrógeno, desorbiendo posteriormente el fluoruro de hidrógeno extraído del ácido sulfúrico y a continuación destilando el fluoruro de hidrógeno desorbido. La separación puede llevarse a cabo añadiendo ácido sulfúrico a la mezcla mientras la mezcla está en estado líquido o gaseoso. La relación en peso habitual de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno oscila entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 100:1. Se puede comenzar con una mezcla líquida de los fluorocarburos y fluoruro de hidrógeno y a continuación añadir ácido sulfúrico a la mezcla.

La cantidad de ácido sulfúrico necesaria para la separación depende de la cantidad de HF presente en el sistema. A partir de la solubilidad del HF en ácido sulfúrico al 100 % en función de una curva de temperatura, se puede determinar la cantidad mínima práctica de ácido sulfúrico. Por ejemplo a 30°C se disolverán unos 34 g de HF en 100 g de ácido sulfúrico al 100%. Sin embargo, a 100°C solo se disolverán aproximadamente 10 g de HF en el ácido sulfúrico al 100%. Preferiblemente, el ácido sulfúrico usado en esta invención tiene una pureza de aproximadamente 50% a 100%.

En la realización preferida, la relación en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno oscila entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 1000:1. Más preferiblemente, la relación en peso varía de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 100:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 0°C a aproximadamente 40°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 20°C a aproximadamente 40°C. La extracción se lleva a cabo normalmente a presión atmosférica normal, sin embargo, los expertos en la técnica pueden usar condiciones de presión más alta o más baja.

Después de añadir el ácido sulfúrico a la mezcla de fluorocarburos y HF, se forman rápidamente dos fases. Se forma una fase superior rica en fluorocarburos y una fase inferior rica en HF/ácido sulfúrico. Por el término "rico" se entiende

que la fase contiene más del 50 % del componente indicado en esa fase, y preferiblemente más del 80 % del componente indicado en esa fase. La eficiencia de extracción del fluorocarburo puede oscilar entre aproximadamente 90 % y aproximadamente 99 %.

Después de la separación de las fases, se separa la fase superior rica en fluorocarburos de la fase inferior rica en fluoruro de hidrógeno y ácido sulfúrico. Esto se puede realizar mediante decantación, sifón, destilación u otras técnicas bien conocidas en la técnica. Opcionalmente, se puede repetir la extracción con fluorocarburos añadiendo más ácido sulfúrico a la fase inferior eliminada. Con una relación en peso de ácido sulfúrico a fluoruro de hidrógeno de aproximadamente 2,25:1, se puede obtener una eficiencia de extracción de aproximadamente 92% en una sola etapa. Preferiblemente, a continuación se separa el fluoruro de hidrógeno y el ácido sulfúrico. Se puede aprovechar la baja solubilidad del HF en sulfúrico a altas temperaturas para recuperar el HF del sulfúrico. Por ejemplo, a 140°C, solo 4 g de HF se disolverán en ácido sulfúrico al 100%. Se puede calentar la disolución de HF/ácido sulfúrico hasta 250°C. para recuperar el HF. A continuación, el HF y el ácido sulfúrico pueden reciclarse. Es decir, el HF puede reciclarse a una reacción anterior para la formación de HFC-245fa y el ácido sulfúrico puede reciclarse para su uso en etapas de extracción adicionales.

En otra realización de la invención, la recuperación de fluoruro de hidrógeno de la mezcla de fluorocarburo y fluoruro de hidrógeno puede realizarse en fase gaseosa mediante un proceso continuo de introducción de una corriente de ácido sulfúrico en una corriente de fluorocarburo y fluoruro de hidrógeno. Esto puede llevarse a cabo en una torre de depuración estándar haciendo fluir una corriente de ácido sulfúrico en contracorriente con una corriente de fluorocarburo y fluoruro de hidrógeno. La extracción con ácido sulfúrico se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. No. 5,895,639. En otra realización, la eliminación del fluoruro de hidrógeno del resultado de la deshidrofluoración se lleva a cabo haciendo pasar ese resultado a través de un depurador que comprende agua y una disolución cáustica, seguido de secado, como en una columna de secado con ácido sulfúrico.

Alternativamente, el HF se puede recuperar o eliminar usando agua o depuradores cáusticos, o poniéndolo en contacto con una sal metálica. Cuando se utiliza extractor de agua, la técnica es similar a la del ácido sulfúrico. Cuando se usa un agente cáustico, el HF simplemente se elimina del sistema como una sal de fluoruro en una disolución acuosa. Cuando se usa sal metálica (por ejemplo, fluoruro de potasio o fluoruro de sodio), se puede usar pura o junto con agua. El HF se puede recuperar cuando se usa sal metálica.

El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se recupera de la mezcla de productos de reacción que comprende materiales de partida y subproductos sin reaccionar, que incluye cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y cualquier subproducto y/o material de partida por destilación. La mezcla de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-245fa sin reaccionar y cualquier subproducto se hace pasar a través de una columna de destilación. Por ejemplo, la destilación se puede realizar preferiblemente en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión superatmosférica o a vacío. Preferiblemente, la presión es inferior a aproximadamente 300 psig (20,4 atm), preferiblemente inferior a aproximadamente 150 psig (10,2 atm) y lo más preferiblemente inferior a 100 psig (6,8 atm). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de funcionamiento de la destilación. El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno tiene un punto de ebullición de aproximadamente -19°C, el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno tiene un punto de ebullición de aproximadamente 3°C; el HFC-245fa tiene un punto de ebullición de aproximadamente 15°C. El trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno puede recuperarse como un destilado haciendo funcionar la columna de destilación entre aproximadamente -10°C y aproximadamente 90°C, preferiblemente entre aproximadamente 0°C y aproximadamente 80°C. Se pueden usar columnas de destilación simples o múltiples. La porción de destilado incluye sustancialmente todo el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. La corriente inferior de la destilación incluye cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, HFC-245fa, una pequeña cantidad de HF sin recuperar, así como otras impurezas. En la realización preferida, parte del HFC-245fa se vuelve a reciclar para reacciones de deshidrofluoración posteriores, el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o la mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 245fa se somete a una reacción de fluoración a HFC-243fa para reciclar a la etapa (a). El HF recuperado de la etapa (b) y cualquier HF presente en la parte inferior del destilado también puede recuperarse y reciclarse para reacciones de fluoración posteriores.

La fluoración del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a HFC-245fa se puede realizar en fase líquida o fase de vapor. La fluoración en fase de vapor de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a HFC-245fa puede realizarse haciendo reaccionar cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno con HF en presencia de un catalizador en un recipiente de reacción. La reacción de fluoración puede llevarse a cabo en cualquier recipiente de reacción o reactor de fluoración adecuado, pero preferiblemente debería estar construido con materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno, como níquel y sus aleaciones, incluidos Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel o recipientes revestidos con fluoropolímeros.

Los catalizadores de fluoración en fase de vapor preferidos incluyen, pero no se limitan a, haluros de metales de transición, haluros de metales del Grupo IVb y Vb, y combinaciones de los mismos, preferiblemente soportados sobre carbón activado o alúmina fluorada. Más específicamente, los catalizadores de fluoración preferidos incluyen de forma no exclusiva  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$  y mezclas de los mismos, donde se entiende que después del pretratamiento con HF o durante la reacción en presencia de HF, el catalizador mencionado anteriormente estará parcialmente fluorado. Para catalizador soportado sobre carbono, los catalizadores preferidos son los haluros  $\text{SbCl}_3$  y  $\text{SbCl}_5$  soportados sobre carbón activado. Se prefieren los catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos 90%. El catalizador de fluoración está presente en una cantidad suficiente para impulsar la reacción.

Cualquier agua en el fluoruro de hidrógeno (HF) reaccionará y desactivará el catalizador de fluoración. Por lo tanto, se prefiere el fluoruro de hidrógeno sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se entiende que el HF contiene menos de aproximadamente 0,05 % en peso de agua y preferiblemente contiene menos de aproximadamente 0,02 % en peso de agua. Sin embargo, un experto en la materia apreciará que la presencia de agua en el HF puede compensarse aumentando la cantidad de catalizador utilizado.

La reacción de fluoración en fase de vapor se puede realizar a una temperatura de aproximadamente 50°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 375°C y más preferiblemente de aproximadamente 65°C y 350°C. La fluoración se puede realizar a una presión de aproximadamente 15 psia (1 atm) a aproximadamente 215 psia (14,6), más preferiblemente de aproximadamente 15 psia (1 atm) a aproximadamente 165 psia (11,2 atm) y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 psia (2 atm) a aproximadamente 100 psia (6,8 atm). En el proceso de la invención, el reactor se precalienta preferentemente a la temperatura de fluoración deseada mientras se alimenta HF anhidro al reactor. El cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF se pueden alimentar al reactor a las temperaturas y presiones deseadas que se describen en el presente documento. En una realización preferida de la invención, uno o ambos del cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y HF se prevaporizan o se precalientan antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el HF se vaporizan dentro del reactor. Durante la reacción de fluoración, el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el HF reaccionan en fase de vapor con el catalizador de fluoración. Se permite que el vapor reactante entre en contacto con el catalizador de fluoración durante aproximadamente 0,01 a aproximadamente 240 segundos, más preferiblemente desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 60 segundos y lo más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 segundos.

En la realización preferida, el flujo del proceso es descendente a través de un lecho del catalizador. Antes de cada uso, el catalizador preferiblemente se seca, se pretrata y se activa. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en el reactor. Para los catalizadores de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ , el pretratamiento se puede realizar calentando el catalizador de aproximadamente 150°C a aproximadamente 430°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. A continuación, el catalizador puede activarse tratándolo con una corriente de HF diluido con un gran exceso de nitrógeno gaseoso para obtener una alta actividad del catalizador. La regeneración del catalizador se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, pasando aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C, durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 días, dependiendo del tamaño del reactor, para catalizadores de  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$  soportados sobre un soporte sólido como carbón activado, el pretratamiento o la activación se puede realizar calentando primero el catalizador entre 30°C y 250°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. A continuación se trata con una corriente de HF en ausencia o presencia de un agente oxidante como gas cloro para obtener una alta actividad del catalizador. Además, el catalizador se puede mantener opcionalmente activo mediante la alimentación conjunta de cloro al reactor durante la reacción.

El HFC-245fa puede recuperarse de la mezcla de productos de la reacción de fluoración que comprende materiales de partida y subproductos sin reaccionar por cualquier medio conocido en la técnica, tal como se describe en la patente de EE.UU. 5,763,706. En la realización preferida, cualquier HF presente también puede recuperarse y reciclarse para reacciones de fluoración posteriores.

Alternativamente, se puede usar un proceso de fase líquida para fluorar cis-1234ze a HFC-245fa. El cis-1234ze se hace reaccionar con HF en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida. A continuación se recupera el HFC-245fa. Los materiales de partida y los subproductos se pueden reciclar. Un catalizador de fluoración en fase líquida se carga en un reactor de fluoración antes del calentamiento del reactor. Los catalizadores de fluoración útiles incluyen no exclusivamente haluros de metales de transición, haluros de metales de los Grupos IVa y Va, haluros de metales del Grupo IVb, haluros de metales del Grupo Vb y haluros de metales del Grupo VIb y mezclas de los mismos. Tales incluyen no exclusivamente  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MoCl}_5$  y mezclas de los mismos. El reactor según esta invención puede ser cualquier recipiente de reacción de fluoración adecuado como aquellos descritos anteriormente.

El cis-1234ze o una mezcla de cis-1234ze y HFC-245fa y HF se alimentan simultáneamente al reactor después de que el reactor alcance la temperatura deseada. El reactor se hace funcionar a una temperatura preferida que oscila entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140°C; más preferiblemente de aproximadamente 70°C a aproximadamente 120°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 110°C. La relación molar de HF a Cis-1234ze oscila preferiblemente entre aproximadamente 4 y aproximadamente 10; más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 9 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 8. La presión del reactor se mantiene preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 300 psig (20,4 atm), más preferiblemente de aproximadamente 50 (3,4 atm) a aproximadamente 275 psig (18,71 atm) y lo más preferiblemente de aproximadamente 100 (6,8 atm) a aproximadamente 260 psig (17,69 atm). Una alimentación de cloro es opcional, pero se prefiere para mantener activo el catalizador. Una alimentación de cloro es especialmente ventajosa cuando se usa cloruro de antimonio como catalizador. Por cada libra de  $\text{SbCl}_5$  catalizador, se alimentan al reactor alrededor de 0,06 (0,027 kg) a alrededor de 0,2 libras (0,091 kg) de cloro. El cloro se puede cargar en modo continuo o discontinuo.

Opcionalmente, pero preferiblemente, se utiliza un depurador de catalizador superior de manera que la mayor parte del HF sin reaccionar y el catalizador se hacen fluir de nuevo al reactor. El depurador de catalizador es una tubería empaquetada equipada con un condensador y esta etapa se lleva a cabo ajustando la temperatura del condensador a un intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C. El HFC-245fa se recupera como se describe en el documento US 5,763,706.

Los siguientes ejemplos no limitativos sirven para ilustrar la invención.

### Ejemplo 1

#### Deshidrofluoración de HFC- 245fa sobre catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado

El catalizador utilizado en este ejemplo fue 20 cc de catalizador de cromia formado (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado). Se hizo pasar una alimentación de HFC-245fa con una pureza >99 % sobre este catalizador a una velocidad de 12 g/h a una temperatura que osciló entre 250°C y 350°C, como se muestra en la Tabla 1, aumentando la temperatura de reacción de 250°C a 350°C, la conversión de HFC-245fa aumentó de 65,2 a 96,0 %, mientras que la selectividad a trans-1234ze disminuyó ligeramente de 84,7 a 80,6 %. A 250°C; trans/cis-1234ze parecían ser los únicos productos. Como se muestra en la Figura 1, a 350°C, después de un período de activación de aproximadamente 8 horas, la conversión de HFC-245fa y la selectividad a trans-1234ze permanecieron en los mismos niveles durante el período de estudio que duró 72 horas. Estos resultados indican que el catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado es muy activo y selectivo para convertir 245fa en cis-1234ze y trans-1234ze y el catalizador tiene muy alta estabilidad.

Tabla 1

Efecto de la temperatura de reacción en el rendimiento del "catalizador de cromia fluorado" durante la deshidrofluoración de HFC-245fa					
Temp (°C)	Conversión de HFC-245fa, %	% selectividad trans-1234ze	% selectividad cis-1234ze	%selectividad desconocida	trans-1234ze kg/h/m <sup>3</sup> (lb/h/pie <sup>3</sup> )
350	96,0	80,6	18,0	1,4	416 (26,0)
300	90,2	83,0	16,8	0,2	402 (25,1)
275	81,5	83,9	16,0	0,1	368 (23,0)
250	65,2	84,7	15,3	0,0	296 (18,5)
Condiciones de reacción: 20 cc de catalizador, 12 g/h HFC-245fa, 0,1 MPa (1 atm).					

### Ejemplo 2 (comparativo)

#### Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores de fluoruro metálico

Los catalizadores utilizados en este ejemplo incluyen tres catalizadores de fluoruro metálico, a saber, AlF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, y 10%MgF<sub>2</sub>-90%AlF<sub>3</sub>. Se usaron 20 cc de cada catalizador durante la reacción. Se hizo pasar una alimentación de HFC-245fa con una pureza >99 % sobre cada uno de los tres catalizadores a una velocidad de 12 g/hora a 350°C. Como se muestra en la Tabla 2, tanto AlF<sub>3</sub> como 10%MgF<sub>2</sub>-90%AlF<sub>3</sub> proporcionaron una alta actividad (> 95% de conversión de HFC-245fa) para la deshidrofluoración de HFC-245, mientras que FeF<sub>3</sub> mostró una actividad mucho menor (< 60% de conversión de HFC-245fa). La selectividad a HFO-trans-1234ze sobre los catalizadores AlF<sub>3</sub> y 10%MgF<sub>2</sub>-90%AlF<sub>3</sub> fue de alrededor de 80% a 350°C.

Tabla 2

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores de fluoruro metálico					
Catalizador	% conversión HFC-245fa	% selectividad trans-1234ze	% selectividad de cis-1234ze	%selectividad desconocida	trans-1234ze kg/h/m <sup>3</sup> (lb/h/pie <sup>3</sup> )
AlF <sub>3</sub>	96,8	80,4	16,3	3,3	420 (26,2)
FeF <sub>3</sub>	55,4	78,3	21,1	0.6	234 (14,6)
10%MgF <sub>2</sub> -90%AlF <sub>3</sub>	98,3	78,6	17,5	4.0	416 (26,0)
Condiciones de reacción: 20 cc de catalizador, 12 g/h HFC-245fa, 350°C, 0,1 MPa (1 atm)					

**Ejemplo 3 (comparativo)****Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores metálicos soportados sobre carbón activado**

Los catalizadores usados en el Ejemplo 3 incluyen tres catalizadores metálicos soportados por carbón activado, a saber, Fe/AC al 0,5 % en peso, Ni/AC al 0,5 % en peso y Co/AC al 5,0 % en peso. Se usaron 20 cc de cada catalizador durante la reacción. Se hizo pasar una alimentación de HFC-245fa con una pureza >99 % sobre cada uno de los tres catalizadores a una velocidad de 12 g/h a 350°C. Como se muestra en la Tabla 3, entre los catalizadores de metales no preciosos soportados sobre carbón activado, el hierro mostró la actividad más alta. A una temperatura de reacción de 525°C, el catalizador Fe/AC al 0,5 % en peso proporcionó una selectividad cis/trans-1234ze de aproximadamente 91 % y una conversión de HFC-245fa de aproximadamente 80 %.

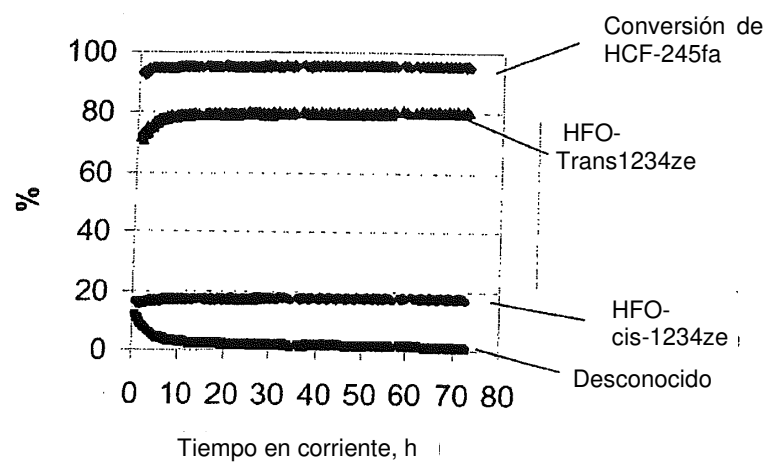
Tabla 3

Deshidrofluoración de HFC-245fa sobre catalizadores metálicos soportados sobre carbón activado a 525°C					
Catalizador	% conversión HFC-245fa	% selectividad trans-1234ze	% selectividad de cis-1234ze	%selectividad desconocida	trans-1234ze kg/h/m <sup>3</sup> (lb/h/pie <sup>3</sup> )
Fe/CA 0,5 % en peso	80,0	67,8	23,4	8,8	292 (18,2)
Ni/CA 0,5 % en peso	24,8	46,6	16,6	36,8	62 (3,9)
Co/AC 5,0 % en peso	10,9	20,1	7,2	72,7	11 (0,7)
Condiciones de reacción: 20 cc de catalizador, 12 g/h HFC-245fa, 525°C, 0,1 MPa (1 atm)					

# REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
  - (a) deshidrofluorar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en ausencia de un gas que contiene oxígeno para producir así un resultado que comprende cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, en donde la deshidrofluoración se realiza con un catalizador que comprende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fluorado en forma masiva;
  - (b) opcionalmente recuperar fluoruro de hidrógeno del resultado de la etapa (a); y
  - (c) destilar el resultado de la etapa (a) o la etapa (b) para recuperar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde se lleva a cabo la etapa (b).
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde un residuo que comprende uno o más de fluoruro de hidrógeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano se recupera opcionalmente en la etapa (c).
4. El proceso de la reivindicación 3 que comprende además la etapa posterior de recuperar al menos uno de fluoruro de hidrógeno, cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano del residuo.
5. El proceso de la reivindicación 3 que comprende además la etapa posterior de recuperar al menos uno de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano del residuo y reciclar el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y/o 1,1,1,3,3-pentafluoropropano recuperado de nuevo a la etapa (a).
6. El proceso de la reivindicación 3 que comprende además la etapa posterior de recuperar cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno o una mezcla de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano del residuo y convertir el cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en 1,1,1,3,3-pentafluoropropano por fluoración.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde la reacción de fluoración es una reacción en fase líquida.
8. El proceso de la reivindicación 6, en donde la reacción de fluoración es una reacción en fase de vapor.
9. El proceso de la reivindicación 6, en el que el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano resultante se recicla de nuevo a la etapa (a).
10. El proceso de cualquier reivindicación precedente, que es un proceso de fabricación integrado, continuo, para la producción de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.





**FIG. 1**