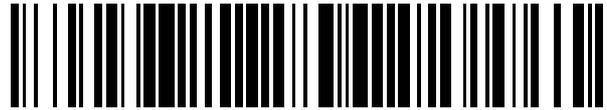


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 321 795**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2007 E 07119432 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 1916231**

54 Título: **Procedimientos para la deshidrohalogenación selectiva de alcanos halogenados**

30 Prioridad:

27.10.2006 US 588465

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

08.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 321 795 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

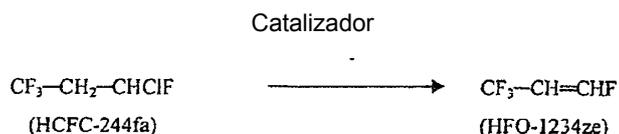
Procedimientos para la deshidrohalogenación selectiva de alcanos halogenados

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la deshidrohalogenación de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ (HCFC-244fa) para producir $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ (HFO-1234ze).

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 Se sabe cómo producir algunas hidrofluoro olefinas (HFOs) por la deshidrocloración catalítica de algunos hidroclorofluorocarbonos. Por ejemplo, la publicación de Patente US en trámite junto con la presente 2005/0090698, la cual es cedida a la cesionaria de la presente invención, describe procedimientos que consisten en la siguiente reacción:



15 Esta publicación indica que estas reacciones pueden proceder por descomposición térmica, en presencia o ausencia de catalizador. Con respecto al uso de catalizadores, esta publicación indica que los catalizadores adecuados incluyen haluros y óxidos de metales de transición en general, y menciona específicamente FeCl_2 , FeCl_3 , NiCl_2 y COCl_2 .

20 Entre las olefinas halogenadas, se sabe que los tetrafluoropropenos (incluyendo HFO-1234ze) son útiles en diversas aplicaciones. Por ejemplo, la Solicitud de Patente US Serie Número 10/694.273, la cual es cedida a la cesionaria de la presente invención, describe el uso de HFO-1234ze ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$) como un refrigerante con bajo potencial de calentamiento global y también como un agente de soplado para uso en relación con la formación de diferentes tipos de espumas. Además, el $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ también se puede funcionalizar a una variedad de compuestos útiles como intermedios para la preparación de sustancias químicas industriales.

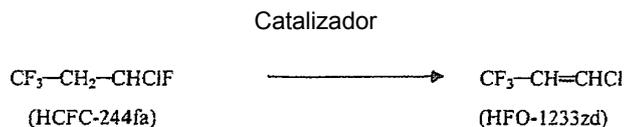
25 Los solicitantes se han dado cuenta que muchos de los procedimientos actuales y anteriores para producir olefinas halogenadas, y en particular propenos tetrafluorados, producen una mezcla de olefinas que incluye, además de las olefinas hidrofluoradas deseadas, una proporción considerable de olefinas que tienen sustituyentes flúor y cloro. Como resultado, los solicitantes han descubierto la necesidad de procedimientos que tengan la capacidad de formar olefinas de HFO-1234ze con un grado elevado de conversión y selectividad.

SUMARIO

30 En un aspecto de la presente invención, los solicitantes se han dado cuenta de que los procedimientos anteriores para producir tetrafluoro olefinas en general, y tetrafluoropropenos en particular, sufren como resultado de una necesidad hasta ahora no reconocida de un procedimiento en general, y catalizadores en particular, capaces de producir de forma preferente y selectiva olefinas tetrafluoradas (preferiblemente tetrafluoropropeno) a partir de agentes reaccionantes de alcano que están tanto fluorados como halogenados con al menos algún otro halógeno, preferiblemente cloro. Por consiguiente, los solicitantes han desarrollado un procedimiento para la producción de HFO-1234ze como se define en la reivindicación 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA REALIZACIÓN PREFERIDA

40 Los solicitantes han encontrado que muchos de los procedimientos anteriores y actuales que implican esfuerzos para formar ciertas olefinas fluoradas por deshidrohalogenación de alcanos que están tanto clorados como fluorados producen una proporción considerable de producto de reacción en el que se elimina uno o más sustituyentes de flúor. A título de ejemplo, los solicitantes se han dado cuenta de que los procedimientos anteriores y actuales para la conversión de HFC-244fa a HFO-1234ze producen cantidades considerables de al menos una olefina que contiene sustituyentes de cloro como sigue:



45 Los solicitantes han encontrado que la selección cuidadosa y adecuada de los parámetros y condiciones mediante los cuales la reacción tiene lugar, incluyendo, pero sin limitarse a, la selección, tipo y/o cantidad de catalizador, y/o temperatura de reacción, pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención para producir niveles relativamente elevados de conversión y/o selectividad de un alcano que comprende HCFC-244fa a HFO-1234ze.

Los aspectos preferidos del procedimiento de la invención incluyen exponer un alcano que comprende HCFC-244fa a condiciones eficaces para convertir al menos alrededor de 5 por ciento, más preferiblemente al menos alrededor de 20 por ciento, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 70% de tal alcano HFO-1234ze.

- 5 Además, aspectos preferidos de los presentes procedimientos implican hacer reaccionar un alcano que comprende HCFC-244fa en condiciones eficaces para lograr una selectividad por HFO-1234ze de al menos alrededor de 50%, más preferiblemente al menos alrededor de 70%, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 80%. En realizaciones muy preferidas, la conversión del alcano que comprende HCFC-244fa es al menos alrededor de 80%, con una selectividad por HFO-1234ze de Fórmula (II) de alrededor de 90% o mayor.

En realizaciones preferidas, el material de partida de alcano consiste esencialmente en HCFC-244fa.

- 10 Un elemento importante de tales realizaciones preferidas deriva del descubrimiento por parte de los solicitantes de que algunos catalizadores, cuando se emplean de acuerdo con las enseñanzas contenidas aquí, son capaces de obtener eficazmente tales niveles elevados de conversión y selectividad para la reacción deseada.

- 15 Las condiciones eficaces para obtener los elevados niveles deseados de conversión y selectividad requieren exponer la alimentación que contiene un agente reaccionante de acuerdo con la presente invención, a un catalizador que comprende carbono activado y un catalizador que comprende un metal alcalino y un metal alcalino-térreo. Se prefiere que el catalizador a base de metal comprenda, y preferiblemente se seleccione del grupo que consiste en óxidos metálicos mono- y divalentes halogenados, haluros metálicos de ácido de Lewis mono- y divalentes, metales de valencia cero y combinaciones de éstos. Preferiblemente, los presentes procedimientos incluyen llevar a cabo la reacción en condiciones de reacción, incluyendo temperatura de reacción y tiempo de residencia, eficaces para
20 convertir al menos alrededor de 5%, más preferiblemente al menos alrededor de 20%, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 70% del compuesto reaccionante a la olefina fluorada deseada, HFO-1234ze, como se describe aquí.

- 25 Se contempla que se puede utilizar una amplia variedad de corrientes del proceso como alimentación a la etapa de reacción preferida de la presente invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene HCFC-244fa puede incluir corrientes de producto, o sus fracciones, procedentes de operaciones o procesos de unidades aguas arriba, y tales corrientes se pueden usar, ya sea con o sin procesamiento posterior, como la corriente reaccionante según la presente invención. Como alternativa, los agentes reaccionantes deseados se pueden adquirir de fuentes comerciales fácilmente disponibles.

- 30 Se contempla que la cantidad relativa del agente reaccionante HCFC-244fa en la corriente de alimentación a la etapa de conversión puede variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se contempla, aunque no es actualmente preferido, que la corriente de alimentación a la etapa de conversión puede contener concentraciones relativamente bajas, por ejemplo menores que alrededor de 50% en peso, o quizás incluso tan poco como 10% en peso, de HCFC-244fa. En general, sin embargo, se prefiere que la corriente de alimentación reaccionante contenga concentraciones relativamente elevadas de HCFC-244fa. De este modo, en
35 realizaciones preferidas, la corriente de alimentación según aspectos preferidos de la presente invención comprende al menos alrededor de 50% en peso de HCFC-244fa, preferiblemente 50% en peso, más preferiblemente al menos alrededor de 80% en peso, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 95% en peso de HCFC-244fa.

- 40 También se contempla que puede estar presente en la corriente de alimentación una amplia variedad de otras moléculas y materiales que completan el balance de la corriente de alimentación hasta la etapa de reacción de la presente invención sin que tengan un efecto perjudicial sobre las características de conversión y selectividad preferidas de la presente invención.

- 45 Se contempla que la etapa de conversión se pueda llevar a cabo usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las enseñanzas globales contenidas aquí. Sin embargo, se prefiere en muchas realizaciones de la presente invención que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa en presencia de catalizador como se describe aquí.

- 50 Los solicitantes han encontrado que tales niveles muy deseables de conversión y selectividad, y particular y preferiblemente de corrientes de alimentación como se describe aquí, se pueden lograr mediante la selección apropiada del tipo de catalizador y otros parámetros de operación, incluyendo, pero sin limitarse necesariamente a, temperatura de la reacción, presión de la reacción, y tiempo de residencia de la reacción. Más abajo se describen aspectos preferidos de cada uno de estos parámetros.

- 55 El catalizador usado en la presente invención comprende, y preferiblemente consiste esencialmente en, un carbono activado y un catalizador a base de metal que comprende un metal alcalino (metales en el Grupo IA de la Tabla Periódica) y/o un metal alcalino-térreo (metales en el Grupo IIA de la Tabla Periódica). Con respecto a los carbonos activados, generalmente se prefiere usar carbono activado que tiene una concentración total de Al^{3+} menor que alrededor de 8000 ppm, una concentración total de Fe^{3+} menor que alrededor de 8000 ppm, y preferiblemente la concentración acumulativa total de Al^{3+} y Fe^{3+} menor que alrededor de 8000 ppm.

Con respecto a los metales alcalinos, generalmente se prefiere usar uno o más de tales metales que tienen un número atómico de alrededor de 3 a alrededor de 56. Con respecto a metales alcalino-térreos, generalmente se prefiere tales metales que tienen un número atómico de alrededor de 12 a alrededor de 55. Con respecto a metales de transición, generalmente se prefiere tales metales que tienen un número atómico de alrededor de 26 a alrededor de 30.

En realizaciones preferidas, el catalizador a base de metal se selecciona del grupo que consiste en óxidos metálicos mono- y/o divalentes halogenados, haluros metálicos de ácidos de Lewis mono- y/o divalentes, metales con valencia cero, y combinaciones de estos.

Se contempla que en ciertas realizaciones preferidas los resultados muy deseables descritos se obtienen mejor con el uso de carbonos activados y uno o más catalizadores a base de metal en los que el metal o metales están en un estado de oxidación de 0, +1 o +2. En ciertas realizaciones se prefiere que los metales se usen según los siguientes estados de oxidación:



En general, cualquier halógeno se puede usar como el componente que está incluido en el catalizador preferido de óxido metálico y de haluro metálico de la presente invención. Para catalizadores que son óxidos metálicos halogenados (que algunas veces se denominan aquí por conveniencia como catalizadores HMO), el catalizador comprende preferiblemente un óxido metálico fluorado y/o clorado. El agente y condiciones usados para tratar el óxido metálico para formar el catalizador HMO pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. En ciertas realizaciones 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. En ciertas realizaciones muy preferidas, 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, Cl₂F, y combinaciones de estos, e incluso más preferiblemente HF, F₂, y combinaciones de estos.

Para catalizadores que son haluros metálicos de ácidos de Lewis (que algunas veces se denominan aquí por conveniencia como catalizadores LA), el catalizador es preferiblemente un fluoruro metálico, un cloruro metálico, o combinaciones de estos. En general, se puede usar como componente cualquier componente coordinante que esté incluido en tales catalizadores de la presente invención. Se prefiere, sin embargo, que el haluro de ácido de Lewis comprenda un haluro de ácido de Lewis en el que el componente de 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 preferible F. En ciertas realizaciones muy 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 seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Mg, y combinaciones de estos. El agente y las condiciones usados para formar el catalizador de ácido de Lewis pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. En ciertas realizaciones se prefiere que el catalizador LA se forme, por ejemplo, disolviendo en una sal de halógeno acuosa, seguido de la evaporación y calcinación. En un ejemplo particular, pero no limitante, el procedimiento para formar el catalizador comprende 1) disolver cantidades de hidróxidos, óxidos, y/o carbonatos metálicos, preferiblemente de forma separada, en disolución acuosa de HF (preferiblemente en disolución acuosa al 49% de HF), con mezclado en un recipiente de Teflon®; 2) evaporar la disolución hasta sequedad; 3) calcinar la muestra seca a una temperatura elevada durante un período suficientemente prolongado, preferiblemente en presencia de gas inerte, tal como N₂; y 4) opcional pero preferiblemente, formar partículas del material así producido, preferiblemente mediante trituración, hasta un polvo fino, preferiblemente peletizando el polvo en formas deseadas.

La forma particular del catalizador también puede variar ampliamente. Por ejemplo, los catalizadores de esta invención pueden contener otros componentes, algunos de los cuales se pueden considerar que mejoran la actividad y/o longevidad de la composición catalítica. El catalizador puede contener otros aditivos tales como aglutinantes y lubricantes para ayudar a asegurar la integridad física del catalizador durante la granulación o

conformado del catalizador en la forma deseada. Los aditivos adecuados pueden incluir, a título de ejemplo pero no necesariamente a título de limitación, estearato de magnesio, carbono y grafito. Cuando se añaden aglutinantes y/o lubricantes al catalizador, normalmente comprenden alrededor de 0,1 a 5 por ciento en peso del peso del catalizador.

5 Además, el catalizador a base de metal se puede usar en una forma en la que está no soportado o está soportado sobre un sustrato, o en algunos casos una combinación de estas formas. Se contempla que todos los tipos de soportes conocidos por los expertos en la técnica son útiles según la presente invención. A título de ejemplo, cualesquiera de los catalizadores mencionados aquí se pueden soportar sobre uno o más materiales, incluyendo, pero sin limitarse necesariamente a los siguientes: carbono; carbono activado; grafito; grafito fluorado; y combinaciones de cualquiera de dos o más de estos.

10 En general, no se prefiere llevar a cabo una etapa de activación adicional o separada para catalizadores que consisten en carbono activado. Sin embargo, para catalizador a base de metal, algunas veces se prefiere activar tales catalizadores antes del uso, preferiblemente 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 procedimiento de la invención, la actividad del catalizador puede disminuir. Cuando esto ocurre, el catalizador se puede reactivar. La reactivación del catalizador se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de alrededor de 100°C a alrededor de 400°C, preferiblemente de alrededor de 200°C a alrededor de 375°C, durante alrededor de 0,5 horas a alrededor de 3 días, seguido del tratamiento con HF a temperaturas de alrededor de 25°C a alrededor de 400°C, preferiblemente de alrededor de 200°C a alrededor de 350°C, para catalizadores HMO y LA, o del tratamiento con H₂ a temperaturas de alrededor de 100°C a alrededor de 400°C, preferiblemente de alrededor de 200°C a alrededor de 350°C, para catalizadores NM. Como alternativa, la reactivación del catalizador se puede lograr coalimentando un agente oxidante o reductor con la materia prima al reactor.

25 También se contempla que los presentes procedimientos, a la vista de las enseñanzas globales contenidas aquí, se pueden adaptar 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 alrededor de 100°C a alrededor de 600°C. Como se usa aquí, la expresión "temperatura de reacción" se refiere a la temperatura media en el lecho catalítico, excepto que se indique de otro modo. En ciertas realizaciones preferidas, la temperatura de reacción es preferiblemente de alrededor de 200°C a alrededor de 450°C, e incluso más preferiblemente de alrededor de 300°C a alrededor de 400°C.

30 Aunque generalmente se puede adaptar una amplia variedad de temperaturas para uso en relación con la presente invención, los solicitantes han encontrado sorprendentemente que se puede lograr un comportamiento excepcional, en términos de conversión y/o selectividad, y preferiblemente ambas, mediante el uso de temperaturas de reacción en el intervalo preferido de alrededor de 300°C a menos de alrededor de 400°C, e incluso más preferiblemente de alrededor de 325°C a alrededor de 375°C. Aunque se contempla que estos intervalos preferidos tienen aplicación generalmente para reacciones de conversión según la presente invención, tales intervalos producen en ciertas realizaciones resultados especialmente excepcionales, por ejemplo en relación con una conversión de HCFC-244fa a HFO-1234ze.

40 También se contempla que se puede usar una amplia variedad de presiones en relación con los procedimientos de la presente invención. No obstante, en ciertas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo en condiciones de presión que oscilan desde alrededor de un vacío de 666 Pa (5 torr) hasta alrededor de 1480 kPa manométricos (200 psig).

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

50 En aspectos preferidos de la presente invención, el agente reaccionante que comprende HCFC-244fa está contenido en una corriente de alimentación, y la etapa de conversión incluye proporcionar una o más vasijas de reacción, al menos una de las cuales contiene preferiblemente catalizador de la presente invención, e introducir la corriente de alimentación en la vasija o vasijas en condiciones eficaces para lograr la conversión deseada. Se debería de apreciar que el término "corriente", como se usa aquí, no está limitado al singular, y se contempla que en ciertas realizaciones se pueden combinar corrientes distintas fuera de la vasija y entonces se pueden introducir juntas en la vasija, o en otras realizaciones las corrientes distintas pueden constituir la alimentación del reactor, cada una de las cuales se introduce en la vasija o vasijas en momentos diferentes y/o en localizaciones diferentes. Esta misma convención se ha usado y aplicado aquí en todo el documento a todo uso del término "corriente" aquí, excepto que se indique específicamente de otro modo.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención. Sin embargo, se debería de observar que la invención no está limitada a los detalles específicos expuestos en los ejemplos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 de Referencia: Deshidrohalogenación de 244fa sobre carbonos activados

En el Ejemplo 1, se usaron dos tipos de carbonos activados como catalizadores de la deshidrohalogenación. Se usaron 20 cc de cada carbono activado. HCFC 244fa ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$) se hizo pasar sobre cada catalizador a un caudal de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 1, ambos carbonos activados proporcionaron una selectividad por HFO-1234ze (cis y trans combinados, en lo sucesivo denominado t/c-1234ze) mayor de 70%, y una selectividad por HFO-1234zd (cis y trans combinados, en lo sucesivo denominado t/c-1233zd) menor de 30%, indicando que esos carbonos activados son más activos para la deshidrocloración de HCFC-244fa que su deshidrofluoración. También se observa que la muestra con menor concentración de Al^{3+} y Fe^{3+} mostró una mayor selectividad por t/c-1234ze.

Tabla 1

Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre diversos carbonos activados a 350°C						
Muestra nº	Concentración de ion, ppm $\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$	Conversión, % 244fa	Selectividad, %			
			t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
1	< 40	99,3	95,5	0,0	3,5	1,0
2	8556	96,3	71,0	0,6	27,5	0,9

Ejemplo 2 de Referencia: Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre catalizadores de cloruro metálico

En el Ejemplo 2 se usó una serie de cloruros metálicos mono-, bi- y trivalentes como catalizadores de la deshidrohalogenación. Se usaron 20 cc de cada catalizador de cloruro metálico. HCFC-244fa se hizo pasar sobre cada catalizador a un caudal de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 2, todos los catalizadores de cloruros metálicos mono- y bivalentes proporcionaron una selectividad por t/c-1234ze mayor de 80% y una selectividad por t/c-1233zd menor de 20%, indicando que esos catalizadores son más activos para la deshidrocloración de 244fa que su deshidrofluoración. Se logró una conversión de HCFC-244fa mayor del 90% sobre los siguientes catalizadores: 10,0% en peso de LiCl/C , 10,0% en peso de KCl/C , y 10,0% en peso de MgCl_2/C . Por otro lado, el catalizador de hierro trivalente mostró una selectividad por t/c-1234ze de alrededor de 9% y una selectividad por t/c-1233zd de alrededor de 61%, lo que sugiere que este catalizador es más activo para la deshidrofluoración de HCFC-244fa que su deshidrocloración.

Tabla 2

Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre catalizadores de cloruros metálicos a 350°C					
Catalizador	Conversión, % 244fa	Selectividad, %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
10,0% en peso de LiCl/C	96,2	95,2	0,0	4,4	0,4
10,0% en peso de KCl/C	97,9	94,4	0,0	4,9	0,3
10,0% en peso de MgCl_2/C	99,3	92,9	0,0	6,7	0,4
10,0% en peso de NiCl_2/C	89,3	93,4	0,0	5,4	1,2
10,0% en peso de CuCl_2/C	28,5	83,8	0,0	13,0	3,2
10,0% en peso de ZnCl_2/C	29,4	80,8	1,0	17,0	1,2
10,0% en peso de FeCl_3/C	66,8	9,4	24,3	61,4	4,9

Ejemplo 3: Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre catalizadores de LiCl soportados sobre carbono

En el Ejemplo 3 se investigó el efecto de la carga de LiCl en catalizadores de LiCl/C . Se usaron 20 cc de cada catalizador de LiCl/C . HCFC-244fa se hizo pasar sobre cada catalizador a un caudal de 12 g/h a una temperatura de 350°C. La Tabla 3 muestra el efecto de la carga de LiCl sobre el comportamiento de los catalizadores de LiCl/C . Se puede observar que la carga de LiCl no tiene ningún impacto significativo sobre la conversión de HCFC-244fa ni

sobre las distribuciones de los productos. La selectividad por t/c-1234ze fue más del 90% a lo largo de todos los catalizadores de LiCl investigados. Estos resultados indican que LiCl/C es un catalizador excelente para la deshidrocloración de HCFC-244fa, y la carga de LiCl se puede cambiar en un amplio intervalo.

Tabla 3

Carga de LiCl durante la deshidrohalogenación de 244fa a 350°C					
Carga de LiCl, % en peso	Conversión, % 244fa	Selectividad, %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
0,5	99,5	94,6	0,0	4,2	1,2
1,0	99,5	94,3	0,0	4,3	1,4
2,5	99,6	94,4	0,0	4,2	1,4
5,0	99,0	94,2	0,0	5,2	0,6
10,0	96,2	95,2	0,0	4,4	0,4
20,0	98,2	93,4	0,0	5,9	0,8

5

Ejemplo 4 de Referencia: Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre catalizadores de fluoruros metálicos

En el Ejemplo 4, se usó una serie de fluoruros metálicos mono-, bi-, tri- y tetravalentes como catalizadores de la deshidrohalogenación. Se usaron 20 cc de cada catalizador de fluoruro metálico. 244fa se hizo pasar sobre cada catalizador a un caudal de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 4, los catalizadores de fluoruros metálicos mono- y bivalentes proporcionaron una selectividad por t/c-1234ze mayor de 90%, y una selectividad por t/c-1233zd menor de 10%, mientras que los catalizadores de fluoruros metálicos tri- y tetravalentes mostraron una selectividad por t/c-1234ze menor de 25%, y una selectividad por t/c-1233zd mayor de 65%. Estos resultados indican que los catalizadores de fluoruros metálicos mono- y bivalentes, en lugar de los tri- y tetravalentes, son excelentes para la deshidrocloración de 244fa.

10

Tabla 4

Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre catalizadores de fluoruros metálicos a 350°C					
Catalizador	Conversión, % 244fa	Selectividad, %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
1,0% en peso de LiF/C	99,1	94,6	0,0	4,0	1,4
1,0% en peso de MgF ₂ /C	99,2	94,4	0,0	3,8	1,8
AlF ₃	100,0	21,8	0,0	77,3	0,9
CeF ₄	69,3	4,9	21,3	65,4	8,4

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de una olefina fluorada que comprende $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ (HFO-1234ze), que comprende la deshidrohalogenación de un alcano fluorado y clorado que comprende $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ (HCFC-244fa), en presencia de un catalizador que comprende carbono activado y uno o más componentes del catalizador a base de metales que comprenden un metal alcalino o metal alcalino-térreo.
- 5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente del catalizador a base de metal que comprende un haluro de metal alcalino o un haluro de metal alcalino-térreo.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que el componente del catalizador a base de metal comprende Li, Na, K, Mg, o una combinación de estos.
- 10 4. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el componente del catalizador a base de metal se selecciona de LiCl, KCl/C y MgCl_2/C .
5. Un procedimiento según cualquier reivindicación anterior, que se lleva a cabo en la fase gaseosa.