



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 062**

51 Int. Cl.:

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

C07C 17/07 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 41/22 (2006.01)

C07C 43/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03078647 .9**

96 Fecha de presentación : **18.02.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **1428811**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

54

Título: **Composiciones azeotrópicas que comprenden 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano y procedimientos que usan dichas composiciones.**

30

Prioridad: **19.02.1997 US 38430 P**
16.06.1997 US 49723 P
25.08.1997 US 56795 P

73

Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company**
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2011

72

Inventor/es: **Rao, V. N. Mallikarjuna y**
Sievert, Allen Capron

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2011

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 361 062 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

Composiciones azeotrópicas que comprenden 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano y procedimientos que usan dichas composiciones

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 Esta invención se refiere a composiciones azeotrópicas que comprenden $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ y HF y a un procedimiento para recuperar HF de una mezcla de productos que comprende $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ y HF.

FUNDAMENTO

- 10 Se considera que una serie de hidrocarburos halogenados que contienen cloro son perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Existe un esfuerzo mundial para desarrollar materiales que tengan menor potencial de reducción del ozono que puedan servir como sustituciones eficaces. Por ejemplo, se está usando el hidrofluorocarbono, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a) como una sustitución para diclorodifluorometano (CFC-12) en sistemas de refrigeración. La producción de hidrofluorocarbonos (es decir, compuestos que sólo contienen carbono, hidrógeno y flúor), ha sido el objeto de considerable interés para proporcionar productos deseables desde el punto de vista medioambiental para uso como disolventes, agentes formadores de burbujas, refrigerantes, agentes de limpieza, propulsores de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, extintores y fluidos de trabajo del ciclo de la energía (véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Internacional PCT N° WO 93/02150).

- 15 La patente europea EP 0634384 A1 se refiere a un procedimiento para producir $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ en el que se hace reaccionar $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ con HF en presencia de un intercambiador de iones débilmente básicos cuyos centros reactivos comprenden grupos amino terciario. El producto $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ se aísla por condensación del gas obtenido a partir de la reacción. Las trazas retenidas de HF del producto bruto se pueden eliminar mediante procedimientos de lavado.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 25 Se proporcionan composiciones azeotrópicas (por ejemplo, una composición azeotrópica que consiste esencialmente en aproximadamente 29,9 a aproximadamente 41,3 por ciento en moles HF y de aproximadamente 70,1 a 58,7 por ciento en moles $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$) que comprenden $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ y HF, en las que dicho HF está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación azeotrópica con dicho $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$.

- 30 La presente invención proporciona además un procedimiento para recuperar HF de una mezcla de productos que comprende HF y $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$. El procedimiento comprende (1) destilar la mezcla de productos para retirar todos los productos que tienen un punto de ebullición menor que el azeótropo de menor punto de ebullición que contiene HF y $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ y (2) destilar dicho azeótropo para recuperar HF como una composición azeotrópica que contiene HF y $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 35 La hidrodeshalogenación de $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC-216aa) se puede efectuar de una manera que elimine un solo flúor de un carbono terminal al tiempo que se elimina al menos un cloro del carbono interno para producir $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ (CFC-1215xc) y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (HCFC-1225zc). Esta hidrodeshalogenación produce en general un producto que comprende $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$, HF y HCl e implica el uso de componentes ventajosamente catalíticos que emplean cobre, níquel y/o cromo. Componentes adecuados incluyen haluros tales como CuF, CuCl, CuCl_2 , CuClF, NiF₂, NiCl₂, NiClF, CrF₃, CrCl₃, CrCl₂F y CrClF₂; óxidos tales como CuO, NiO y Cr₂O₃ y oxihaluros tales como oxifluoruro de cobre y oxifluoruro de cromo. Se pueden producir oxihaluros por procedimientos convencionales tales como, por ejemplo, halogenación de óxidos metálicos.

- 40 Los catalizadores pueden contener otros componentes, algunos de los cuales se considera que mejoran la actividad y/o longevidad de la composición catalítica. Catalizadores preferidos incluyen catalizadores que se activan con compuestos de molibdeno, vanadio, tungsteno, plata, hierro, potasio, cesio, rubidio, bario o combinaciones de los mismos. También destacan catalizadores que contienen cromo que contienen además cinc y/o aluminio o que comprenden cromito de cobre.

- 45 El catalizador puede estar soportado o no soportado. Se pueden usar ventajosamente soportes tales como fluoruros de metal, alúmina y titania. Se prefieren en particular soportes de fluoruros de metales del Grupo IIB, especialmente calcio. Un catalizador preferido consiste esencialmente en óxidos de cobre, níquel y cromo (estando presente preferiblemente cada uno de dichos óxidos en cantidades equimolares) activados preferiblemente con sal de potasio, en fluoruro de calcio.

- 50 Un catalizador especialmente preferido contiene proporcionalmente aproximadamente 1,0 mol de CuO, aproximadamente 0,2 a 1,0 mol de NiO, aproximadamente 1 a 1,2 moles de Cr₂O₃ en aproximadamente 1,3 a 2,7 moles de CaF₂, activado con aproximadamente 1 a 20% en peso, basado en el peso total de catalizador, de un

metal alcalino seleccionado de K, Cs y Rb (preferiblemente K). Cuando el activador es K, la cantidad preferida es de aproximadamente 2 a 15% en peso del catalizador total.

5 Este catalizador se puede preparar por precipitación conjunta, a partir de un medio acuoso, de sales de cobre, níquel y cromo (y opcionalmente aluminio y cinc) con, y preferiblemente en, fluoruro de calcio; lavado, calentamiento y secado del precipitado. Un compuesto de metal alcalino (por ejemplo, KOH, KF o K_2CO_3) se deposita después en el precipitado seco, seguido por calcinación para transformar el cobre, níquel y cromo en los respectivos óxidos. Se puede usar cualquier compuesto de cobre, níquel y cromo, pero se prefieren los cloruros y nitratos, siendo especialmente preferidos los nitratos. Alternativamente, se pueden añadir activadores tales como KOH, KF y K_2CO_3 previamente a la precipitación conjunta.

10 Otro grupo de catalizadores que se puede usar para la conversión de CF_3CHF_2 contiene proporcionalmente aproximadamente 1,0 mol de CuO, aproximadamente 0,2 a 1,0 mol de NiO, aproximadamente 1 a 1,2 moles de Cr_2O_3 , aproximadamente 0,4 a 1,0 mol de MoO_3 y aproximadamente 0,8 a 4,0 moles de CaF_2 , opcionalmente activados con al menos un compuesto del grupo que consiste en MgF_2 , MnF_2 y BaF_2 . También puede estar presente paladio o WO_3 .

15 Los catalizadores pueden estar granulados, prensados en gránulos o conformados en otras formas deseables. El catalizador puede contener aditivos tales como aglutinantes y lubricantes para ayudar a asegurar la integridad física del catalizador durante la granulación o conformación del catalizador en la forma deseada. Aditivos adecuados incluyen carbono y grafito. Cuando se añaden aglutinantes y/o lubricantes al catalizador, normalmente comprenden aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en peso del peso de catalizador.

20 El catalizador se puede activar previamente al uso por tratamiento con hidrógeno, aire u oxígeno a temperaturas elevadas. Después de su uso durante un periodo de tiempo en el procedimiento de esta invención, la actividad del catalizador puede disminuir. Cuando ocurre esto, el catalizador se puede reactivar mediante tratamiento con hidrógeno, aire u oxígeno, a temperaturas elevadas en ausencia de materiales orgánicos.

25 La relación molar de hidrógeno a $CF_3CCl_2CF_3$ alimentada al procedimiento oscila típicamente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1 y es preferiblemente al menos aproximadamente 3:1.

30 El procedimiento de hidrodeshalogenación de $CF_3CCl_2CF_3$ se realiza adecuadamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300°C a 450°C, preferiblemente de aproximadamente 350°C a aproximadamente 400°C. El tiempo de contacto de los agentes reaccionantes con el lecho catalítico (es decir, el volumen del lecho catalítico dividido por el caudal volumétrico a la temperatura y presión de la reacción) es típicamente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 4 minutos.

35 El producto de la reacción de hidrodeshalogenación de $CF_3CCl_2CF_3$ comprende $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CCl=CF_2$, HCl y HF y típicamente otros compuestos tales como $CF_3CCl_2CF_3$ y compuestos parcialmente reaccionados tales como $CF_3CHClCF_3$. Estos compuestos se pueden separar por medios convencionales tales como destilación y/o decantación y se pueden usar los componentes individualmente. Por ejemplo, se puede usar $CF_3CH=CF_2$ (HFC-1225zc) como un comonomero para producir polímeros que contienen flúor. Se puede reciclar material de partida no reaccionado (CFC-216aa) al reactor de hidrodeshalogenación.

40 Se puede hacer reaccionar $CF_3CCl=CF_2$ (CFC-1215xc) con HF para producir CF_3CHF_2 (HFC-227ea), que es un extintor útil. La reacción se realiza típicamente a una temperatura elevada en fase o líquida o de vapor usando un catalizador fluorado. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar $CF_3CCl=CF_2$ con HF en la fase líquida a una temperatura de aproximadamente 100 a 175°C por un catalizador de antimonio pentavalente (por ejemplo, SbF_5) para producir CF_3CHF_2 o se puede hacer reaccionar $CF_3CCl=CF_2$ con HF en la fase vapor a una temperatura de aproximadamente 300 a 400°C por un catalizador de cromo trivalente no soportado o soportado (por ejemplo, Cr_2O_3 o Cr_2O_3/AlF_3). Preferiblemente, la relación molar de HF a $CF_3CCl=CF_2$ usada para la producción de CF_3CHF_2 es al menos aproximadamente 5:1.

45 Los productos de reacción de la hidrofluoración se pueden separar por técnicas convencionales, tales como destilación. CF_3CHF_2 puede formar combinaciones azeotrópicas con HF y/o HCl y se puede emplear decantación/destilación convencional si se desea más purificación de CF_3CHF_2 .

50 Un azeótropo es una mezcla líquida que presenta un punto de ebullición máximo o mínimo respecto a los puntos de ebullición de composiciones de mezcla circundante. Una característica de azeótropos de punto de ebullición mínimo es que la composición líquida volumétrica es la misma que las composiciones de vapor en equilibrio con la misma y la destilación es ineficaz como técnica de separación. Se ha encontrado, por ejemplo, que CF_3CHF_2 (HFC-227ea) y HF forman un azeótropo de punto de ebullición mínimo. Este azeótropo se puede producir como un producto conjunto con HFC-227ea. Como se discute más a continuación, se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con HFC-227ea. Estas incluyen una composición que consiste esencialmente en de aproximadamente 29,9 a 41,3 por ciento en moles HF y de aproximadamente 70,1 a 58,7 por ciento en moles HFC-227ea (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura entre -25°C y aproximadamente 100°C a una presión entre aproximadamente 77 kPa y aproximadamente 3.764 kPa). Se puede separar HFC-227ea del HF en tales azeótropos por medios convencionales

tales como neutralización y decantación. Son útiles composiciones azeótropicas de hidrofluorocarbonos y HF (por ejemplo, un azeótropo recuperado por destilación de efluente del reactor de fluoración) como reciclado al reactor de fluoración, en el caso de que el HF reciclado pueda actuar como agente reaccionante y el hidrofluorocarbono reciclado pueda actuar para moderar el efecto de la temperatura del calor de reacción. Así, por ejemplo, el procedimiento para producir $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ puede comprender además las etapas de recuperar una porción del $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ como composición azeotrópica de $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ y HF y reciclar dicha composición azeotrópica al reactor.

Se hace referencia a la patente de EE.UU. Nº 5.563.304 para una discusión de hidrofluoración en fase vapor.

La presión no es crítica para los procedimientos de hidrofluoración, hidrogenación e hidrodeshalogenación descritos anteriormente. Las presiones atmosféricas y superatmosféricas (por ejemplo, la presión de aproximadamente 100 kPa a 7.000 kPa) son las más convenientes y son por lo tanto preferidas.

Las reacciones de hidrofluoración, hidrogenación e hidrodeshalogenación pueden realizarse en cualquier reactor adecuado. El recipiente de reacción se debería construir de materiales que fueran resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno tales como aleación de níquel Inconel™ y aleación de níquel Hastelloy™.

El $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ usado como un agente reaccionante se puede producir por métodos conocidos en la técnica tal como se describe en la patente de EE.UU. Nº 5.057.634.

Azeótropo HFC-227ea/HF

Como se indicó anteriormente, la presente invención proporciona una composición que consiste esencialmente en fluoruro de hidrógeno y una cantidad eficaz de $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ para formar una composición azeotrópica con fluoruro de hidrógeno. Por cantidad eficaz se quiere decir una cantidad que, cuando se combina con HF, da como resultado la formación de un azeótropo o mezcla de tipo azeótropo. Como se reconoce en la técnica, un azeótropo o composición de tipo azeótropo es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando están en forma líquida bajo una presión determinada, hierven a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes y que proporcionarán una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que experimenta ebullición.

Para los fines de esta discusión, composiciones de tipo azeótropo significa una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, presenta características de ebullición constantes o una tendencia a no fraccionarse en la ebullición o evaporación). Así, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición líquida original. Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación,

la composición líquida, si es que cambia, sólo cambia en una extensión mínima o insignificante. Esto se tiene que contrastar con composiciones de tipo no azeótropo en que durante la ebullición o evaporación, la composición líquida cambia en un grado sustancial.

De acuerdo con esto, las características esenciales de un azeótropo o una composición de tipo azeótropo son que a una presión determinada, se fija el punto de ebullición de la composición líquida y que la composición del vapor por encima de la composición que hierve es esencialmente la de la composición líquida que hierve (es decir, no tiene lugar fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando se somete el azeótropo o la composición líquida de tipo azeótropo a ebullición a diferentes presiones. Así, se puede definir un azeótropo o una composición de tipo azeótropo en términos de la única relación que existe entre componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de porcentajes en peso exacto de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijado a una presión específica. También se reconoce en la técnica que se pueden calcular diversas composiciones azeotrópicas (incluyendo sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, por ejemplo, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1.980) 19, 432-439). Se puede usar identificación experimental de composiciones azeotrópicas que impliquen los mismos componentes para confirmar la precisión de tales cálculos y/o para modificar los cálculos a las mismas o diferentes temperaturas y presiones.

Se ha encontrado que los azeótropos de HFC-227ea y HF se forman a una variedad de temperaturas y presiones. Entre 78 kPa (a una temperatura de -25°C) y 3.764 kPa (a una temperatura de 100°C) las composiciones azeotrópicas que consisten esencialmente en HFC-227ea y HF oscilan de aproximadamente 29,9 por ciento en moles de HF (y 70,1 por ciento en moles de HFC-227ea) a aproximadamente 41,3 por ciento en moles de HF (y 58,7 por ciento en moles HFC-227ea). Se ha encontrado un azeótropo de HF y $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ a -10°C y 21,9 psia (151 kPa) que consiste esencialmente en aproximadamente 40,9 por ciento en moles de HF y aproximadamente 59,1 por ciento en moles HFC-227ea). También se ha encontrado un azeótropo de HF y $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ a 70°C y 261,2 psia (1.800 kPa) que consiste esencialmente en aproximadamente 37,0 por ciento en moles HF y aproximadamente 63,0 por ciento en moles HFC-227ea. Basándose en los hallazgos anteriores, se ha calculado que se puede formar una composición azeotrópica de aproximadamente 41,3 por ciento en moles de HF y 58,7 por ciento en moles HFC-227ea a -25°C y 78 kPa y se puede formar una composición azeotrópica de aproximadamente 29,9 por ciento en moles de HF y 70,1 por ciento en moles HFC-227ea a 125°C y 3.764 kPa. De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un azeótropo o composición de tipo azeótropo que consiste esencialmente en de

aproximadamente 29,9 a aproximadamente 41,3 por ciento en moles de HF y de aproximadamente 70,1 a 58,7 por ciento en moles HFC-227ea, teniendo dicha composición un punto de ebullición de aproximadamente -25°C a 78 kPa a aproximadamente 100°C a 3.764 kPa.

5 Los procedimientos pueden emplear destilación azeotrópica de HF con CF₃CHF₂CF₃. Se pueden destilar mezclas de productos obtenidas a partir de una variedad de fuentes. Estas fuentes incluyen mezclas de productos producidas por fluoración con HF de CF₃CF=CF₂ para proporcionar HFC-227ea/HF. La fluoración catalítica descrita con reacciones de HF se puede realizar bien en la fase líquida o vapor usando procedimientos conocidos en la técnica. Se puede destilar la mezcla de productos para eliminar todos los productos que tengan un punto de ebullición menor que el azeótropo de punto de ebullición más bajo que contenga HF y HFC-227ea. Tales materiales de bajo punto de ebullición pueden incluir, por ejemplo, HCl. Para procedimientos continuos, se pueden eliminar ventajosamente destilado y azeótropos con puntos de ebullición mayores de secciones apropiadas de la columna de destilación. El azeótropo de punto de ebullición más bajo que contiene HF y CF₃CHF₂CF₃ se puede destilar después de manera que se recupere el HF como una composición azeotrópica que contiene HF junto con CF₃CHF₂CF₃.

15 En el caso de que la mezcla (después de destilar componentes que hierven a temperaturas menores que el azeótropo de punto de ebullición más bajo de HF con CF₃CHF₂CF₃) consista esencialmente en HF y CF₃CHF₂CF₃, se puede recuperar HF como un azeótropo que consiste esencialmente en CF₃CHF₂CF₃ y HF. Si se recuperan de estas mezclas cantidades en exceso de CF₃CHF₂CF₃ o queda HF después de que se hayan recuperado azeótropos, dichos excesos se pueden recuperar como un compuesto relativamente puro. La destilación de azeótropos que contienen HF y CF₃CHF₂CF₃ se puede realizar a una variedad de temperaturas y presiones. Típicamente, la temperatura está entre aproximadamente -25°C y aproximadamente 125°C y la presión está entre 78 kPa y 3.764 kPa. El procedimiento de esta invención incluye realizaciones en las que las composiciones azeotrópicas que contienen de aproximadamente 58,7 a aproximadamente 70,1 por ciento en moles recuperan CF₃CHF₂CF₃. Se puede recuperar HF por ejemplo, de una mezcla de productos que incluye CF₃CHF₂CF₃ formado por la reacción de CF₃CF=CF₂ con HF.

25 El azeótropo HFC-227ea/HF se puede usar como una fuente de HF para fluorar numerosos compuestos. Opcionalmente, tales fluoraciones pueden emplear un catalizador de fluoración. Las fluoraciones se pueden hacer en la fase líquida usando catalizadores típicos tales como SbCl₅. Las fluoraciones también se pueden hacer en la fase vapor usando catalizadores típicos tales como Cr₂O₃. Los siguientes compuestos, o individualmente o en mezclas mezclados, se pueden fluorar con el azeótropo de HF para proporcionar una variedad de composiciones en las que la relación del producto o productos de fluoración a CF₃CHF₂CF₃ es aproximadamente 1:99 o más (dependiendo de la combinación azeotrópica de CF₃CHF₂CF₃ y HF usada y el grado de fluoración).

30 Por precursores de fluoración para el compuesto o compuestos de componente (c2) se quiere decir compuestos que reaccionan con HF (opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración) para producir el compuesto o compuestos de componente (c2) correspondientes. Los precursores de la fluoración incluyen compuestos saturados con la fórmula:



en la que x es un número entero de 1 a b. Ejemplos de precursores saturados y productos correspondientes son como sigue:

PRECURSOR SATURADO	PRODUCTO
CH ₂ Cl ₂	CH ₂ F ₂
CHCl ₂ CHCl ₂	CHF ₂ CHF ₂
CF ₃ CH ₂ Cl	CF ₃ CH ₂ F
CH ₂ ClCF ₂ CHF ₂	CH ₂ FCF ₂ CHF ₂
CH ₃ CF ₂ CCl ₃	CH ₃ CF ₂ CF ₃
CHCl ₂ CH ₂ CCl ₃	CHF ₂ CH ₂ CF ₃
CHCl ₂ OCF ₂ CHF ₂	CHF ₂ OCF ₂ CHF ₂
CF ₃ CHClOCHF ₂	CF ₃ CHFOCHF ₂
CHF ₂ OCHCl ₂	CHF ₂ OCHF ₂
CClF ₂ OCHF ₂	CF ₃ OCHF ₂

Los precursores de la fluoración incluyen también compuestos insaturados con la fórmula:



en la que y es un número entero de 0 a b-1. Ejemplos de precursores insaturados y productos correspondientes son como sigue:

PRECURSOR INSATURADO	PRODUCTO
$CH_2=CF_2$	CH_3CF_3
$CH_2=CH_2$	CH_3CH_2F
$CH_2=CCl_2$	CH_3CCl_2F
$CF_3CH=CH_2$	$CF_3CH_2CH_2F$
$CF_3CCl=CCl_2$	$CF_3CHClCClF_2$
$CF_3CF=CHF$	$CF_3CHFCHF_2$
$CF_3CH=CF_2$	$CF_3CH_2CF_3$
$CF_3OCF=CF_2$	$CF_3OCHF_2CF_3$

- 5 Destacan en particular procedimientos en los que para componente (b) a es 0 y b es 2n+1 o menos.

Estas fluoraciones incluyen procedimientos para producir composiciones en las que la relación molar de componente (c2) a $CF_3CHF_2CF_3$ está entre aproximadamente 1:99 y aproximadamente 41,3:58,7. Este procedimiento comprende (A) que combina (i) un azeótropo o composición similar a azeótropo que consiste esencialmente en $CF_3CHF_2CF_3$ y HF en la que la relación de HF al componente (c1) es al menos igual a la relación deseada de componente (c2) al respectivo compuesto de componente (c1) con el componente (ii) precursor.

- 10 Destacan realizaciones de esta fluoración en las que el azeótropo $CF_3CHF_2CF_3$ /HF, azeótropo combinado con el precursor o los precursores se obtiene por (1) destilación de una mezcla de productos que comprende HF y un compuesto seleccionado del grupo que consiste en $CF_3CHF_2CF_3$, $CF_3CH_2CF_3$ y $CHF_2CH_2CF_3$ para retirar todos los productos que tienen un punto de ebullición menor que el azeótropo de punto de ebullición más bajo que contiene HF y dicho compuesto y (2) destilar dicho azeótropo para recuperar HF como una composición azeotrópica que contiene HF y dicho compuesto. También destacan procedimientos en los que los precursores de fluoración incluyen precursores para al menos dos compuestos saturados de la fórmula $C_nH_{2n+2-a-b}Cl_aF_bO_c$, en la que c es 1 para al menos uno de dichos compuestos saturados.

- 15 Los componentes de productos de fluoración que contienen componente (c1) y componente (c2) se pueden separar por medios convencionales tales como destilación, sorción selectiva y/o decantación. Las composiciones de esta invención que comprenden componentes (c1) y (c2) (incluyendo al menos un éter) son útiles, por ejemplo, como propelentes de aerosoles, extintores y/o refrigerantes. Algunos de los compuestos de las combinaciones de componente (c1)/componente (c2) pueden formar azeótropos de HCl. El HCl se puede separar a partir de esas combinaciones por destilación extractiva o sorción sobre carbón activado. Diversas combinaciones pueden hervir demasiado próximas para separarse por destilación, formando mezclas azeotrópicas (es decir, mezclas que hierven dentro de un intervalo de temperaturas limitado). Algunas de las combinaciones pueden formar azeótropos binarios o incluso ternarios. Los azeótropos, zeótropos y compuestos individuales se pueden recoger de diferentes partes de una columna de destilación.

- 20 Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la materia puede utilizar, usando la descripción en la presente memoria, la presente invención en su más amplia extensión. Las siguientes realizaciones específicas se deben interpretar como ilustrativas y no como que restringen el resto de la descripción de algún modo en absoluto.

Ejemplos de referencia

Preparación del Catalizador de Hidrodeshalogenación para los Ejemplos

- 35 Se mezcla nitrato de calcio acuoso (2,7 moles) con fluoruro potásico acuoso (5,4 moles), se calienta y se agita brevemente a 100°C para formar una suspensión de CaF_2^- a esta suspensión se añade nitrato de cobre (1 mol), nitrato de níquel (1 mol) y nitrato de cromo (1 mol) como sólidos. Se agita la suspensión a 70 a 80°C hasta que se disuelven las sales, distintas de CaF_2 . Esto va seguido por adición de 0,1 moles de hidróxido de potasio acuoso durante 1 hora y ebullición de la mezcla brevemente. Se enfría la suspensión a 40 a 50°C y se filtra. Se lava exhaustivamente el sólido para reducir el contenido en potasio a un nivel indetectable. Después de secar, se añade

5 hidróxido de potasio como una disolución en cantidades suficientes para proporcionar un catalizador que contenga 9% en peso de potasio. Después de secar de nuevo, se calcina el catalizador a 600°C durante 8 a 16 horas, después se granula y se criba a partículas de 1 a 2 mm. El catalizador se mezcla con lubricante en polvo "Sterotex" al 1 a 5% en peso (marca registrada de Capital City Products Co., Columbus Ohio, división de Stokely-Van Camp, para su aceite vegetal hidrogenado comestible) para dar gránulos cilíndricos 1/8" x 1/8" (3,2 mm x 3,2 mm) a partir de una máquina de comprimidos Stokes.

Procedimiento General para Análisis de Productos para los Ejemplos

10 Se analizaron on line los productos que salen del reactor usando un cromatograma de gases. La columna consistía en un tubo de acero inoxidable de 20' (6,1 m) x 1/8" (3,2 mm) que contenía poliéter perfluorado Krytox™ sobre un soporte inerte. Se usó helio como el gas portador. Los análisis de productos se indican en % en moles.

Leyenda:

216aa es CF ₃ CCl ₂ CF ₃	226da es CF ₃ CHClCF ₃
236fa es CF ₃ CH ₂ CF ₃	245fa es CF ₃ CH ₂ CHF ₂
1225zc es CF ₃ CH=CF ₂	TC es tiempo de contacto
1215xc es CF ₃ CCl=CF ₂	conv. es conversión
	sel. es selectividad.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

15 Se cargó un reactor de tubo en U de aleación de níquel de 15" (381 mm) X 1/4" (6,4 mm) de D. E. Inconel™ 600 usado para hidrodeshalogenación (HDH) con gránulos de catalizador (21,7 g, 18 ml) preparados sustancialmente de acuerdo con la Preparación del Catalizador descrita anteriormente. El catalizador HDH se usó para una variedad de procesos que sumaban un total de 646 horas previamente a su uso en el Ejemplo 1, Antes de empezar los procesos mostrados en el Ejemplo 1, se regeneró el catalizador HDH con 50 sccm (8,3 x 10⁻⁷ m³/s) 50% de aire/50% de N₂ a 350°C durante 1 hora; 50 sccm (8,3 x 10⁻⁷ m³/s) de aire a 400°C durante 2 horas; seguido por purgado con 200 sccm (3,3 x 10⁻⁶ m³/s) de N₂ a 400°C durante 40 minutos y finalmente se redujo con 50 sccm (8,3 x 10⁻⁷ m³/s) de H₂ a 300°C durante 75 minutos.

20 Se pusieron en contacto CF₃CCl₂CF₃ e H₂ con el catalizador a 350°C o 360°C y con una relación molar de H₂:CF₃CCl₂CF₃ como se muestra en la tabla. Los procesos 1 a 3 se realizaron a una presión de 40 psi (380 kPa) y los procesos 4 a 9 se realizaron a 100 psi (790 kPa). Los resultados de la reacción de HDH se muestran en la Tabla 1.

25

TABLA 1

Proceso	HDH T(°C)	Relación Molar H ₂ :216aa	TC Min	% Conv.		%Sel. a				
				216aa	1225zc	236fa	245fa	1215xc	226da	
1	350	7	0,58	92,9	12,5	0,1	0,2	75,9	6,4	
2	350	12	0,58	99,3	15,7	0,3	0,2	72,9	5,4	
3	360	12	0,57	99,5	19,1	0,5	0,3	71,6	3,4	
4	360	10	0,54	99,3	23,0	0,6	0,4	67,4	3,7	
5	360	22	0,55	99,4	21,4	0,6	0,4	72,6	1,2	
6	350	22	0,56	99,4	14,6	0,4	0,2	78,4	2,8	
7	350	11	0,56	99,0	11,1	0,3	0,1	78,8	6,5	
8	360	11	0,55	99,2	12,5	0,3	0,2	77,1	6,6	
9	360	22	0,55	99,4	17,3	0,5	0,2	76,8	1,9	

¹HDH es el catalizador de hidrodeshalogenación

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

5 El reactor usado para hidrodeshalogenación (HDH) en el Ejemplo 1 se cargó con gránulos de catalizador (24,1 g, 18,0 ml) 1/8" x 1/8" (3,2 mm x 3,2 mm) preparados sustancialmente según la preparación de Catalizador anterior. El catalizador HDH a diferencia del Ejemplo 1 no se usó previamente, es decir, era un catalizador fresco. Antes de empezar los procesos mostrados en el Ejemplo 1, el catalizador de HDH se trató con 110 sccm ($1,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) de H_2 a 350°C y 40 psi (380 kPa) durante una hora.

Se pusieron en contacto $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ e H_2 con el catalizador a 350°C o 360°C y con una relación molar de $\text{H}_2:\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ como se muestra en la tabla. Todos los procesos se realizaron a una presión de 40 psi (380 kPa). Los resultados de la reacción de HDH se muestran en la Tabla 2.

10

TABLA 2

Proceso	HDH ¹	Relación Molar	TC	%Conv.	%Sel. a		
Nº	T(°C)	H _r 216aa	Min.	216aa	1225zc	1215xc	Otro ²
1	350	16	0,27	100	9,1	87,4	3,6
2	350	16	0,27	100	10,2	86,2	3,7
3	350	8	0,27	100	12,0	84,0	4,0
4	350	16	0,27	100	10,9	84,8	4,2

¹HDH es el catalizador de hidrodeshalogenación

²Otro incluye 236fa, 245fa y 226da

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica que comprende $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$ y HF, en la que dicho HF está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación azeotrópica con dicho $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$.
- 5 2. La composición azeotrópica según la reivindicación 1, en la que dicho HF está presente en una cantidad de 29,9 a 41,3 por ciento en moles.
3. La composición azeotrópica según la reivindicación 1, que consta esencialmente de desde 29,9 a 41,3 por ciento en moles HF y desde 70,1 a 58,7 por ciento en moles $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$.
4. Un procedimiento para recuperar HF de una mezcla de productos que comprende HF y $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$, que comprende:
 - 10 (1) destilar la mezcla de productos para retirar todos los productos que tienen un punto de ebullición menor que el azeótropo de punto de ebullición más bajo que contiene HF y $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$ y
 - (2) destilar dicho azeótropo para recuperar HF como una composición azeotrópica que contiene HF y $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$.