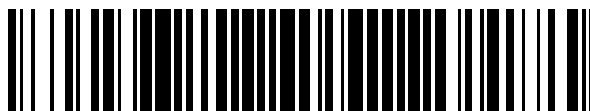


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 257**

51 Int. Cl.:

C07C 17/00 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06849866 .6**

96 Fecha de presentación: **31.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1951648**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Conversión directa de mezcla de HCFC 225 ca/cb en HFC 245cb y HFC 1234 yf**

30 Prioridad:
03.11.2005 US 265949

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US

72 Inventor/es:
NAIR, HARIDASAN;
MUKHOPADHYAY, SUDIP y
VAN DER PUY, MICHAEL

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, Isabel

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).

ES 2 389 257 T3

DESCRIPCIÓN

Conversión directa de mezcla de HCFC 225 ca/cb en HFC 245cb y HFC 1234 yf

5 Antecedentes

Campo de la invención:

10 La presente invención se refiere a métodos para hacer reaccionar de manera selectiva isómeros de hidrocarburos halogenados y a métodos para retirar de manera selectiva uno o más isómeros de hidrocarburos halogenados de mezclas que contienen múltiples formas isómeras. Más en particular, la invención se refiere a métodos para reducir de manera selectiva una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano. Más específicamente, la invención se refiere a métodos para preparar hidrofluorocarbonos por la reducción selectiva de una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano.

Descripción de la técnica anterior:

20 Muchos hidrocarburos halogenados, en particular hidrocarburos halogenados inferiores, encuentran uso en una variedad de aplicaciones, incluyendo refrigerantes, gases propelentes, agentes de extinción de incendios, agentes formadores de burbujas para espumas y muchos otros. Como se usa en la presente memoria, el término "hidrocarburo halogenado" significa un compuesto que contiene carbono, uno o más halógenos y opcionalmente hidrógeno. Hidrocarburos halogenados de particular interés con respecto a la presente invención son "hidrocarburos halogenados C3," esto es, hidrocarburos halogenados con tres (3) átomos de carbono en la cadena, incluyendo 25 hidroclorofluorocarbonos C3, hidrofluorocarbonos C3 e hidrofluoroolefinas C3. Ejemplos de tales compuestos son: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ (HCFC-225ca), $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ (HCFC-225cb), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-235ca), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb), $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ (HFC-254 eb) y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf).

30 Los solicitantes han llegado también a apreciar la necesidad de materiales de partida seguros y eficaces para la producción de ciertos hidrocarburos halogenados C3, en particular fluoroolefinas C3. Por ejemplo, los solicitantes han llegado a apreciar la ventaja de proporcionar materia prima económica para la producción de hidrocarburos halogenados C3 relativamente no tóxicos, aceptables desde el punto de vista medioambiental y útiles, tales como trifluoropropenos (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (HFC-1243zf)), tetrafluoropropenos (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf)), pentafluoropropeno (por ejemplo, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ (HFC 1225 ye)) y similares. Otros hidrocarburos 35 halogenados C3 que se pueden producir incluyen: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC 235ca), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) y similares.

40 HCFC-225ca y HCFC-225cb son dos isómeros de dicloropentafluoropropano que se han propuesto como alternativas a triclorotrifluoroetano (CFC-113) para uso como disolvente de limpieza. El CFC-113 no es deseable para uso en muchas aplicaciones debido a que se considera que es perjudicial para el medio ambiente. Se sabe que el HCFC-225ca y el HCFC-225cb se obtienen fácilmente y de manera económica por la reacción de diclorofluorometano y tetrafluoroetileno. Se han comercializado mezclas de estos isómeros de HCFC-225. Por ejemplo, Asahi Glass Co. de mercados japoneses una mezcla de 47/53 por ciento en peso de HCFC-225ca/cb con la denominación Asahiklin AK-225.

45 El solicitante ha reconocido la existencia de estudios de toxicidad que indican que tanto HCFC-225ca como HCFC-225cb presentan una toxicidad aguda muy baja comparado con CFC-113. [Véase por ejemplo el Sitio Web de Ensayo de PAFT HCFC-225ca/cb (www.afeas.org/paft/hcfc-225.html) que muestra que el CFC-113 presenta una respuesta de sensibilización cardíaca tres veces la de mezclas de HCFC-225ca/HCFC-225cb]. Incluso aunque estos 50 dos isómeros de diclorotetrafluoropropano presentan un nivel de toxicidad relativamente bajo, el solicitante ha reconocido además que se ha encontrado, sin embargo, que el HCFC-225ca es significativamente más tóxico que el HCFC-225cb. Por ejemplo, el ensayo de PAFT ha mostrado que un nivel de exposición de HCFC- 225ca de 650 a 1.000 ppm presentaba un efecto sustancialmente mayor en el hígado del animal en comparación con HCFC-225cb, que a niveles de exposición incluso mayores de 1.000 a 5.000 ppm sólo presentaba efectos insignificantes. Por otra 55 parte, la Agencia de Protección Medioambiental de EE.UU. ha establecido un nivel de exposición estándar del lugar de trabajo promedio de 250 ppm para el isómero cb, pero sólo 25 ppm para el isómero ca. (Véase por ejemplo EPA de EE.UU. "Substitutes in Precision Cleaning" en www.epa.gov/ozone/snap/solvents/lists/precisio.html.)

60 En general, es preferible minimizar la exposición del lugar de trabajo a productos químicos tóxicos. En una mixtura o mezcla de compuestos que se pueda exponer de manera potencial a los seres humanos u otros animales, por ejemplo durante el uso, transporte y similar, en general, por lo tanto, es menos de una desventaja desde un punto de vista de la toxicidad que la mezcla o mixtura contenga HCFC- 225cb que que contenga una cantidad similar de HCFC-225ca.

Se conocen reacciones que implican la conversión de clorofluoropropanos, tales como HCFC-225ca y/o HCFC-225cb. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.663.543 (Morikawa) describe la oxidación de al menos un dicloropentafluoropropano seleccionado de HCFC-225ca y HCFC-225cb mediante oxígeno con irradiación con y en presencia de cloro. El producto que resulta de esta reacción es un poli(haluro de fluoropropionilo). Otro ejemplo de tal conversión se puede encontrar en la patente de EE.UU. 5.532.418 (Nakada) que explica un método para producir un hexafluoropropano por un procedimiento multietapa según lo cual el HCFC-225ca y/o el HCFC-225cb es desclorofluorado por hidrógeno en presencia de un catalizador de óxido de metal para obtener un tetrafluorocloropropano, que se flura con posterioridad para producir hexafluoropropano.

Sin embargo, ni Morikawa ni Nakada explican ni incluso sugieren la conversión selectiva de HCFC-225ca en HCFC-225cb. De hecho, Nakada explica en realidad que en las condiciones de reacción especificadas en la misma el HCFC-225cb se *convierte más fácilmente* en otros compuestos que el HCFC-225ca. Además, ninguna de estas patentes explica o sugiere la síntesis directa de un hidrofluorocarbono o una hidrofluoroolefina de un dicloropentafluoropropano o mezcla de isómeros de dicloropentafluoropropano.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para reducir de manera selectiva una mezcla de hidrocarburos halogenados como se señala en la reivindicación 1.

A la vista de lo anterior, los solicitantes han descubierto métodos ventajosos y/o medios para convertir las mezclas de hidrocarburos halogenados que contienen mezclas isómeras de HCFC-225ca y HCFC-225cb, en una composición que comprende HCFC-225cb, pero con poco o nada de HCFC-225ca. De esta manera, una realización de la presente invención proporciona un método de purificación de una mezcla que comprende HCFC-225ca y HCFC-225cb de manera que se retire una porción sustancial del HCFC-225ca y preferiblemente sustancialmente todo el HCFC-225ca, para producir una composición en que la relación en peso de HCFC-225cb:HCFC-225ca es relativamente alta, preferiblemente mayor que 2:1, incluso más preferiblemente mayor que 4:1 e incluso más preferiblemente mayor que aproximadamente 10:1. En algunas realizaciones preferidas, la mezcla que se tiene que purificar consiste esencialmente en HCFC-225cb y HCFC-225ca.

Los solicitantes también han encontrado que sería ventajoso convertir de manera selectiva mezclas relativamente económicas de HCFC-225ca/cb en composiciones que contienen compuestos tales como: hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos y/o hidrofluoroolefinas, preferiblemente hidrofluorocarbonos C3, hidroclorofluorocarbonos C3 y/o hidrofluoroolefinas C3. En algunas realizaciones preferidas, la etapa de conversión, que comprende preferiblemente reducción, produce hidrofluorocarbonos C3 incluyendo hidrofluorocarbonos C3 pentafluorados, tales como $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) e hidrofluorocarbonos C3 tetrafluorados, tales como $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$. En algunas realizaciones preferidas, la etapa de conversión preferida produce hidrofluoroolefinas C3, incluyendo hidrofluoroolefinas C3 tri, tetra y penta-fluoradas, por ejemplo la olefina trifluorada $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, la olefina tetrafluorada, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) y la olefina pentafluorada $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ (HFC 1225 ye). En otras realizaciones preferidas, la etapa de conversión produce hidroclorofluorocarbonos C3 tales como $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC 235cb).

Los solicitantes han descubierto que el isómero de dicloropentafluoropropano HCFC-225cb *no se reduce sustancialmente* en las condiciones de reacción que conducirían normalmente a la reducción de hidrocarburos halogenados, tales como dicloropentafluoropropanos distintos de HCFC-225cb. Este descubrimiento se puede usar ventajosamente para reducir de manera selectiva algunos hidrocarburos halogenados, en particular isómeros de dicloropentafluoropropano distintos de HCFC-225cb, en mezclas que comprenden HCFC-225cb. Por otra parte, como se describió anteriormente, puede ser deseable en algunos casos utilizar este descubrimiento para formar un HCFC-225cb de pureza relativamente alta.

Así, la presente invención describe un método para preparar hidrofluorocarbonos directamente a partir de una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende una mezcla que comprende HCFC-225cb y HCFC-225ca. Preferiblemente, los métodos se llevan a cabo sin convertir ninguna cantidad sustancial de dicho HCFC-225cb en otros compuestos. En realizaciones particulares, los métodos comprenden las etapas de: (a) proporcionar una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225cb) y 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-225ca) y (b) poner en contacto dicha mezcla con un agente reductor seleccionado de gas hidrógeno y formiato de amonio y un catalizador seleccionado de paladio sobre carbono y tetrakis(trifenilfosfina)paladio, en condiciones eficaces para reducir al menos una porción sustancial de dicho 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano sin reducir más del 90% en peso de dicho 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, en los que dicha etapa de contacto convierte al menos una porción de dicho HCFC-225ca en un hidroclorofluorocarbono C3, que comprende al menos $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-235ca).

Descripción detallada de la invención

El término "mezcla", como se usa en la presente memoria, significa una combinación de al menos dos sustancias, que puede ser o no uniforme. En realizaciones preferidas, cualquiera de las dos sustancias se podía usar preferiblemente sola para un fin que es el mismo que o similar al de la mezcla. Por ejemplo, las mezclas preferidas de la presente invención pueden incluir mezclas de dos o más compuestos sustituidos de halógeno tales como:

hidroclorofluorocarbonos, clorofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, fluorocarbonos, hidrofluoroolefinas y similares.

La mezcla comprende HCFC-225ca y HCFC-225cb y en algunas otras realizaciones preferidas la mezcla consiste esencialmente en HCFC-225ca y HCFC-225cb. En otras realizaciones preferidas más, la mezcla consiste esencialmente en desde aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en peso HCFC-225cb (más preferiblemente desde aproximadamente 40 a aproximadamente 55 por ciento en peso de HCFC-225cb) y desde aproximadamente 1 a aproximadamente 99 por ciento en peso HCFC-225ca (más preferiblemente desde aproximadamente 45 a aproximadamente 60 por ciento en peso de HCFC-225ca).

Como se usa en la presente memoria, el término "reducción" generalmente significa una reacción química en la que se añade hidrógeno a un compuesto, preferiblemente por sustitución del hidrógeno por un halógeno. En realizaciones preferidas, el halógeno que se sustituye en la etapa de reducción es cloro. En algunas realizaciones preferidas, por lo tanto, la etapa de reducción también implica al menos una deshalogenación parcial del compuesto, que preferiblemente incluye al menos una descloración parcial del compuesto y más preferiblemente descloración completa del compuesto.

Los solicitantes han descubierto inesperadamente que las condiciones que son eficaces para reducir muchos hidrocarburos halogenados, en particular HCFC-225ca, no son eficaces en particular para reducir y preferiblemente no reducen sustancialmente, el HCFC-225cb. Mediante la expresión "no reducido sustancialmente", se quiere decir que en condiciones eficaces para reducir isómeros de dicloropentafluoropropano distintos de HCFC-225cb, dichos otros isómeros son, o serían probablemente, reducidos en una proporción de al menos aproximadamente 2:1 comparado con la proporción de reducción de HCFC-225cb. (Esto es, por ejemplo, si la mezcla 50:50 de HCFC-225ca/cb se sometiera a condiciones de reducción según aspectos preferidos de la presente invención, el HCFC-225ca se reduciría al menos dos veces tan fácilmente como el HCFC-225cb.) En realizaciones altamente preferidas, el otro hidrocarburo halogenado, y en particular el HCFC-225ca, se reduce en una proporción de al menos aproximadamente 5:1 e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente 10:1, comparado con la proporción de reducción de HCFC-225cb. En algunas realizaciones preferidas, no más de aproximadamente 10% del HCFC-225cb e incluso más preferiblemente no más de aproximadamente 5% del HCFC-225cb, presente en la mezcla se reduce como resultado de la etapa de reducción.

Este descubrimiento, por lo tanto, se puede usar para reducir de manera selectiva algunos hidrocarburos halogenados en una mezcla que comprende HCFC-225cb, incluyendo mezclas comprende otros isómeros de dicloropentafluoropropano. Como ejemplo no limitante, el HCFC-225ca en una mezcla de HCFC-225ca/cb se puede reducir según la presente invención para formar hidroclorofluoropropanos, hidrofluoropropanos e hidrofluoropropenos, tales como los descritos anteriormente.

Agentes reductores para uso con la presente invención incluyen gas hidrógeno y/o formiato de amonio.

El agente reductor se usa en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador seleccionado de paladio sobre carbono o tetrakis(trifenilfosfina)paladio. Otros catalizadores adecuados se pueden encontrar en la referencia *Catalytic Hydrogenation- Techniques and Applications in Organic Synthesis* por R. L. Augustine, 1.965, Marcel Decker Inc. Nueva York. Preferiblemente, las realizaciones que utilizan gas hidrógeno como agente reductor utilizarán también una cantidad catalítica de paladio sobre carbono y las realizaciones que utilizan formiato de amonio también utilizarán una cantidad catalítica de tetrakis(trifenilfosfina)paladio.

También, en algunas realizaciones preferidas, el agente reductor se usa en presencia de un disolvente, tal como por ejemplo, un alcohol inferior (metanol, etanol y similares) o tetrahidrofurano (THF). Preferiblemente, las realizaciones que utilizan gas hidrógeno como agente reductor también utilizarán metanol o etanol como disolvente. En realizaciones que utilizan formiato de amonio como agente reductor se utilizará preferiblemente THF como disolvente.

En ciertas realizaciones, el método se realiza como procedimiento por lotes, preferiblemente en un autoclave a una temperatura de desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 150°C y a una presión desde aproximadamente 138 a aproximadamente 1.724 kPa (aproximadamente 20 a aproximadamente 250 psig). La duración de la etapa de contacto para estas realizaciones varía según las condiciones de reacción, pero puede ser aproximadamente 16 horas.

En algunas otras realizaciones, el método se realiza como procedimiento continuo, preferiblemente en la fase vapor. Preferiblemente, se introducen la mezcla de hidrocarburos halogenados y un agente reductor en un reactor calentado empaquetado con un catalizador. En ciertas realizaciones, se utiliza un diluyente, tal como gas nitrógeno.

Otros detalles referentes a las condiciones de conversión preferidas según la presente invención se proporcionan en la sección Ejemplo más adelante.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona un método para producir un hidrofluorocarbono que comprende las etapas de: (a) proporcionar una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano y (b) poner en contacto dicha mezcla con un agente reductor para producir al menos un hidrofluorocarbono de 3 carbonos. Dependiendo de las condiciones empleadas, el hidrofluorocarbono de 3 carbonos comprende al menos un hidrofluoropropano o hidrofluoropropeno. Ejemplos de hidrofluoropropanos incluyen, pero no se limitan a, HFC-245cb, $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ y similares. Ejemplos de hidrofluoropropenos incluyen, pero no se limitan a, HFO-1234yf y similares. En ciertas realizaciones, se producen mezclas de dos o más productos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Este ejemplo demuestra la reducción según la presente invención de una mezcla de HCFC-225ca/cb con exceso de hidrógeno. La temperatura de reacción preferida para reacciones de tipo discontinuo es desde aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C, más preferiblemente desde aproximadamente 40°C a aproximadamente 150°C e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 40°C a aproximadamente 140°C. La temperatura de reacción preferida usada en este ejemplo es desde aproximadamente 60°C a aproximadamente 70°C, específicamente aproximadamente 65°C. La presión de reacción preferida es desde aproximadamente 345 kPa (50 psi) a aproximadamente 1.720 kPa (250 psi), más preferiblemente desde aproximadamente 689 kPa (100 psi) a aproximadamente 1.380 kPa (200 psi) e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 896 kPa (130 psi) a aproximadamente 1.170 kPa (170 psi). La presión de reacción preferida usada en este ejemplo es 1.030 kPa (150 psi).

Se cargó un autoclave seco limpio (600 ml de capacidad) con 100 g de KOAc (1,02 moles) y 0,5 g de gránulos de paladio sobre carbono al 10%. Se evacuó el reactor, se cargó con 450 ml de etanol y 100 g de una mezcla de HCFC-225ca/cb (0,49 moles) por transferencia a vacío y después se presurizó con hidrógeno 1.030 kPa (150 psi). Se calentó el contenido en el reactor a una temperatura de aproximadamente 65°C. Se agitó el contenido al tiempo que se mantenía a esa temperatura y presión durante 16 horas.

Después se enfrió el autoclave y se mantuvo a 50°C. Los materiales volátiles (23 g) se recogieron del reactor en una trampa fría (-78°C) y se analizó por GC. Se determinó que la composición de los materiales recogidos era $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (42%), $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ (34%) y $\text{ClCF}_2\text{CF}_2\text{CFHCl}$ (225cb) (24%); estuvo presente 225ca no reaccionado. El análisis por GC del residuo del crisol indicó sólo 225cb no reaccionado y disolvente etanol.

Ejemplo 2:

Este ejemplo demuestra la reducción de una mezcla de HCFC-225ca/cb con exceso de hidrógeno a 120°C:

La reacción del Ejemplo 1 se repitió excepto que se realizó la reacción a 120°C. Se analizaron por GC los materiales volátiles (44 g) recogidos en una trampa fría y se indicó la producción de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) (10%), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (20%), $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ (48%), HCFC-225cb (20%). La GC del residuo del crisol indicó principalmente el disolvente etanol y 225cb no reaccionado.

Ejemplo 3:

Este ejemplo demuestra la reducción de una mezcla de HCFC-225ca/cb con exceso de hidrógeno a 40-45°C:

La reacción del Ejemplo 1 se repitió excepto que se realizó la reacción a 40-45°C. Se analizaron por GC los materiales volátiles (13 g) recogidos en una trampa fría y se indicó la producción de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) (2%), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (52%); la GC indicó casi todo 225cb y etanol en el residuo del crisol.

Ejemplo 4:

Este ejemplo demuestra la reducción de una mezcla de HCFC-225ca/cb con formiato de amonio a 100°C:

Se cargó un autoclave seco limpio (600 ml de capacidad) con 50 g de mezcla de HCFC-225ca/cb (0,247 moles), 1 g de tetrakis(trifenilfosfina)paladio ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (0,08 moles), 32 g de formiato de amonio (0,48 moles) y 50 ml de tetrahidrofurano (THF) bajo una purga de nitrógeno. Se selló el reactor y se calentó a aproximadamente 98-100°C. Se mantuvo el reactor a esa temperatura al tiempo que se agitaba durante 22 horas (la presión al final de la reacción fue aproximadamente 1.380 kPa (200 psi)).

Después se enfrió el autoclave y se mantuvo a 50°C. Los materiales volátiles (23 g) se recogieron del reactor en una trampa fría (-78°C) y se analizaron por GC. Se determinó que la composición de los materiales recogidos era $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-235cb), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC 245 cb) y HCFC-225cb no reaccionado en la relación de 54:7:6. El residuo en el reactor contenía $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ y HCFC-225cb no reaccionado en la relación 9:14 además del disolvente (THF).

Ejemplo 5:

Este ejemplo demuestra la reducción en fase vapor de una mezcla de HCFC-225ca/cb. Para reacciones en fase vapor, la temperatura de reacción preferida es desde aproximadamente 90°C a aproximadamente 700°C, más preferiblemente desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 650°C e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C. La temperatura de reacción preferida usada en este ejemplo es de aproximadamente 110°C a aproximadamente 130°C, específicamente aproximadamente 120°C. La presión de reacción preferida es desde aproximadamente 1 a aproximadamente 2 atmósferas, que es aproximadamente la presión de reacción usada en este ejemplo.

El reactor usado en este ejemplo fue un tubo de acero inoxidable de 365,8 cm (12") de largo con un diámetro de 1,3 cm (1/2") que se trazó del calor con una cinta de calentamiento eléctrica. Se empaquetó el reactor con 20 cc de Pd al 1% en gránulos de carbono de malla 4-6. El reactor estuvo equipado con una trampa fría de -78°C para recoger los gases que salían del reactor. Se calentó previamente el reactor y se secó bajo un flujo de nitrógeno.

Los estudios iniciales indicaron conversión total < 10% a < 80°C y conversión de aproximadamente el 30% a aproximadamente 120°C.

Se introdujo nitrógeno en el reactor como diluyente a un régimen de 10 cc/min; se alimentó hidrógeno al reactor a un régimen de 46 cc/min y se alimentó una mezcla de HCFC 225ca/cb al reactor a un régimen de 10,8 gramos/h. A 135°C, la conversión total de isómeros de HCFC-225 fue aproximadamente 48%, mientras que la relación de HCFC-225ca a HCFC-225cb en la mezcla de productos fue 3 a 49, que indica una alta selectividad para reducción de 225ca.

A 145°C, con un régimen de alimentación de mezcla de HCFC-225ca/cb de 8,5 g/h y un régimen de alimentación de H_2 de 30 cc/min, los gases producto fueron $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (26,3 %), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (23,9%), HCFC-225ca (0,6%), HCFC-225cb (48,5%) y 0,7% de materiales desconocidos. Los productos principales, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ proceden de HCFC-225ca. Así, se redujo casi todo el HCFC-225ca mientras que se redujo poco o nada del HCFC-225cb.

Ejemplo 6:

Este ejemplo demuestra la reducción en fase vapor de HCFC-225ca sobre carbono activado:

Se cargó un reactor Monel de 62,4 cm (24") de largo por 2,6 cm (1") de diámetro con 100 cc de carbono activado tratado con ácido. Se secó el catalizador a 400°C durante 4 h, 500°C durante 2 h y finalmente a 550°C durante ½ h bajo 100 CCEM (centímetro cúbico estándar por minuto) de N_2 anhidro. Después se calentó previamente el catalizador con 5% en peso de H_2 en N_2 durante 2 h.

Se envolvió un cilindro de 1 l con elementos traza calientes en su pared externa calentada a y mantenida a una temperatura de 45°C. Después se cargó el cilindro con 500 cc de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$. Se unió el cilindro a uno calentado previamente que se mantuvo a 350°C. El precalentador se conectó, a su vez, al reactor Monel.

Aproximadamente 50 CCEM del HCFC-225ca se hicieron pasar por el precalentador y al reactor. Al mismo tiempo, se introdujeron aproximadamente 20 CCEM de hidrógeno en la corriente de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ en un punto inmediatamente después del precalentador. Se mantuvo el reactor a 500°C. Se analizaron los gases que salían del reactor por GC y GCMS on-line. Los productos se identificaron como sigue: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (57%), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (31%), $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (9%), 3% no identificado. La conversión del material de partida fue aproximadamente 33%.

Habiéndose descrito así unas realizaciones particulares de la invención, diversas alteraciones, modificaciones y mejoras serán evidentes fácilmente para los expertos en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir de manera selectiva una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende las etapas de:
 - (a) proporcionar una mezcla de hidrocarburos halogenados que comprende: 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225cb) y 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-225ca) y
 - (b) poner en contacto dicha mezcla con un agente reductor seleccionado de gas hidrógeno y formiato de amonio y un catalizador seleccionado de paladio sobre carbono y tetrakis(trifenilfosfina)paladio, en condiciones eficaces para reducir al menos una porción sustancial de dicho 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano sin reducir más del 90% en peso de dicho 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano, en el que dicha etapa de contacto convierte al menos una porción de dicho HCFC-225ca en un hidroclorofluorocarbono C3, que comprende al menos $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-235ca).
2. El método según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla consiste en 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano y 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano.
3. El método según la reivindicación 2, en el que dicha mezcla consiste en de desde 40 a 55 por ciento en peso de 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano y desde 45 a 60 por ciento en peso de 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano.
4. El método según cualquier reivindicación precedente, en el que dicha etapa de contacto convierte adicionalmente al menos una porción de dicho HCFC-225ca en un compuesto seleccionado del grupo que consiste en hidrofluorocarbonos C3, hidrofluoroolefinas C3 y combinaciones de éstos.
5. El método según la reivindicación 4, en el que al menos dicho hidrofluorocarbono C3 comprende al menos $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb).
6. El método según la reivindicación 4, en el que al menos dicha hidrofluoroolefina C3 comprende al menos $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) o $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ (HFC-1225 ye).
7. El método según cualquier reivindicación precedente, que se realiza como procedimiento por lotes en un autoclave a una temperatura de desde 30°C a 150°C y a una presión de 138 a 1.724 kPa (20 a 250 psig).
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se realiza como un procedimiento continuo.
9. El método según la reivindicación 8, que se realiza en la fase de vapor a una temperatura de desde 90°C a 700°C.