

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 591**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07754686 .9**

96 Fecha de presentación: **29.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2001828**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2008**

54 Título: **Coproducción de hidrofluoroolefinas**

30 Prioridad:

31.03.2006 US 787840 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

12.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

12.12.2012

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)**

**1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

NAPPA, MARIO, JOSEPH

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 392 591 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

Coproducción de hidrofluoroolefinas.

Antecedentes de la invención

5 La presente descripción se refiere al campo de la producción y purificación de compuestos hidrofluoroolefínicos. En particular, esta invención se refiere a un método para la cofabricación de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (FC-1225ye) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (FC-1234yf) a través de la deshidrofluoración catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

Descripción de la técnica relacionada

10 Se considera que los compuestos que contienen cloro como los clorofluorocarburos (CFC) son perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Se ha encontrado que muchos de los hidrofluorocarburos (HFC), utilizados para reemplazar los CFC, contribuyen al calentamiento global. Por lo tanto, es necesario identificar nuevos compuestos que no dañen el medio ambiente, pero que posean también las propiedades necesarias para funcionar como refrigerantes, disolventes, agentes limpiadores, agentes espumantes, propulsores para aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, agentes para extinción de incendios, agentes esterilizantes y fluidos de trabajo en
15 ciclos de potencia. Se está considerando el uso de las olefinas fluoradas, en especial aquéllas que contienen uno o más hidrógenos en la molécula (denominadas en este texto como hidrofluoroolefinas) en algunas de estas aplicaciones, como en refrigeración, así como en procesos para fabricar fluoropolímeros. Las mezclas de HFC-1225ye y HFC-1234yf son útiles como composiciones refrigerantes que tienen un potencial de contribución al calentamiento global más bajo que las composiciones refrigerantes tales como las mezclas de HFC-134a. Especialmente útiles son las mezclas de HFC-1225ye y HFC-1234yf que contienen más de 50 % en peso de HFC-1225ye, lo cual hace la mezcla no inflamable.

20 El documento de la patente de Estados Unidos 6369284 describe un método para preparar HFC-1225ye o HFC-1225zc a partir de HFC-236ea o HFC-236fa, respectivamente, mediante deshidrofluoración. El documento de la patente de Estados Unidos 6548719 describe un método de deshidrohalogenar hidrofluorocarburos para producir hidrofluoroolefinas como el compuesto HFC-1234ze utilizando hidróxidos de metales alcalinos con catalizadores de transferencia de fase. Los documentos de las patentes de Estados Unidos 5679875 y 5396000 describen un método para preparar HFC-1225ye a partir de HFC-236ea a través de deshidrofluoración catalítica. El documento de la solicitud de Estados Unidos 2006/0106263 describe la deshidrofluoración de hidrofluorocarburos para producir hidrofluoroolefinas.

30 Las mezclas de HFC-1225ye y HFC-1234yf son especialmente útiles como composiciones refrigerantes que tienen un potencial de calentamiento global más bajo que el de los hidrofluorocarburos actualmente en uso. Desde una perspectiva de fabricación, sería útil producir directamente una mezcla deseada en un único proceso en lugar de tener que mezclar los dos HFC producidos de manera individual.

Breve compendio de la invención

35 En una realización, se proporciona un procedimiento para la cofabricación de las hidrofluoroolefinas HFC-1225ye y HFC-1234yf. El procedimiento comprende poner en contacto una mezcla de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano a una temperatura de 200 °C a 500 °C con un catalizador, opcionalmente en presencia de un gas inerte. El catalizador incluye uno de los siguientes compuestos, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio, metales sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, zinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico; carbono, carbono lavado al ácido, carbono activado, materiales carbonáceos de matriz tridimensional y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal escogido en el grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, zinc y sus mezclas. Las hidrofluoroolefinas obtenidas como
40 productos se separan de los hidrofluorocarburos sin reaccionar y del fluoruro de hidrógeno.

En otra realización, los hidrofluorocarburos sin reaccionar se pueden, opcionalmente, hacer recircular en el proceso.

Descripción detallada de la invención

50 Esta invención proporciona un procedimiento para la producción de una mezcla de *cis* y *trans*-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (es decir, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ o HFC-1225ye) (denominado a partir de ahora simplemente 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno o HFC-1225ye) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (es decir, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ o HFC-1234yf) a partir de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (es decir, $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ o HFC-236ea) y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (esto es, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ o HFC-245eb). El HFC-236ea y el HFC-245eb se pueden preparar fácilmente mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el HFC-236cb se puede preparar fácilmente por hidrogenación de hexafluoropropeno en presencia de un catalizador de Pd/C.

De acuerdo con una realización de la invención, se deshidrofluora una mezcla de HFC-236ea y HFC-245eb, formando de este modo una mezcla producto de HFC-1225ye y HFC1234yf, sobre un catalizador escogido.

La deshidrofluoración de un hidrofluorocarburo se puede llevar a cabo en fase de vapor. La deshidrofluoración en fase de vapor de un hidrofluorocarburo se puede llevar a cabo de manera adecuada utilizando catalizadores típicos de deshidrofluoración. Generalmente, la presente deshidrofluoración se puede llevar a cabo utilizando cualquier catalizador de deshidrofluoración conocido en la técnica. Entre estos catalizadores se incluyen, si bien las posibilidades no se limitan a éstos: fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio, metales sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, zinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico; carbón, carbón lavado al ácido, carbono activado, materiales carbonáceos de matriz tridimensional y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal escogido en el grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, zinc y sus mezclas.

Los catalizadores de deshidrofluoración incluyen fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio y metales sobre alúmina fluorada, según se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.396.000. La alúmina fluorada y el fluoruro de aluminio se pueden preparar como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.902.838. Entre los metales adecuados se incluyen cromo, magnesio (por ejemplo, fluoruro de magnesio), metales del grupo VIIB (por ejemplo, manganeso), metales del grupo IIIB (por ejemplo, lantano) y zinc. Cuando se usan, tales metales están presentes normalmente como haluros (por ejemplo, fluoruros), como óxidos y/o como oxihaluros. Los metales sobre fluoruro de aluminio y los metales sobre alúmina fluorada se pueden preparar mediante procedimientos tales como se describen en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.766.260. En una realización, cuando se usan metales soportados, el contenido metálico total del catalizador está comprendido entre aproximadamente 0,1 y 20 por ciento en peso, típicamente entre aproximadamente 0,1 y 10 por ciento en peso. Entre los catalizadores preferidos se incluyen catalizadores que consisten esencialmente en fluoruro de aluminio y/o alúmina fluorada.

Adicionalmente, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, zinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio. Por ejemplo, se puede preparar un catalizador adecuado secando óxido de magnesio hasta que esencialmente toda el agua se elimina, por ejemplo, durante 18 horas a aproximadamente 100 °C. El material secado se transfiere luego al reactor para ser usado. A continuación, se aumenta gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 400 °C mientras se mantiene un flujo de nitrógeno a través del reactor para eliminar cualquier traza que pudiese quedar de humedad procedente del óxido de magnesio y del reactor. Luego se baja la temperatura hasta aproximadamente 200 °C y se hace pasar a través del reactor un agente de fluoración, como HF, u otros compuestos que contienen flúor vaporizables como HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CHF₃, CHClF₂ o CCl₂FCClF₂, diluido opcionalmente con un gas inerte como nitrógeno. La cantidad de nitrógeno o de gas inerte se puede disminuir gradualmente hasta que solo pasa a través del reactor HF u otro compuesto vaporizable que contiene flúor. En este punto, la temperatura se puede aumentar hasta aproximadamente 450 °C y mantenerse a ese nivel para convertir el óxido de magnesio hasta un contenido en fluoruro correspondiente a al menos 40 por ciento en peso, por ejemplo durante 15 a 300 minutos, dependiendo del caudal del agente de fluoración y del volumen de catalizador. Los fluoruros están en forma de fluoruro de magnesio o de oxifluoruro de magnesio; el resto del catalizador es óxido de magnesio. En la técnica es conocido que las condiciones de fluoración, como el tiempo y la temperatura, se pueden ajustar para proporcionar un material que contiene más del 40 por ciento en peso de fluoruro.

Otro procedimiento adecuado para la preparación del catalizador consiste en añadir hidróxido de amonio a una disolución de nitrato de magnesio y, si están presentes, nitrato de zinc y/o nitrato de aluminio. El hidróxido de amonio se añade a la disolución de nitrato a un pH de aproximadamente 9,0 a 9,5. Al final de la adición, se filtra la disolución, el sólido obtenido se lava con agua, se seca y se calienta lentamente hasta 500 °C, temperatura a la que se calcina. El producto calcinado se trata luego con un compuesto adecuado que contiene flúor como se ha descrito previamente.

Otro procedimiento más para la preparación de catalizadores de fluoruros metálicos (es decir, de magnesio y que contienen de manera opcional también zinc y/o aluminio) que contienen uno o más fluoruros metálicos es tratar una disolución acuosa del haluro o los haluros o del nitrato o los nitratos metálicos en agua desionizada con HF acuoso al 48 por ciento con agitación. Se continúa removiendo a lo largo de la noche y la pasta resultante se evapora hasta sequedad en un baño de vapor. El sólido secado se calcina luego en aire a 400 °C durante aproximadamente cuatro horas, se enfría hasta temperatura ambiente, se machaca y se tamiza hasta proporcionar material para su uso en las evaluaciones del catalizador.

Adicionalmente, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen óxido de lantano y óxido de lantano fluorado.

Se pueden preparar composiciones adecuadas de óxido de lantano fluorado de cualquier forma análoga a las conocidas en la técnica para la preparación de alúmina fluorada. Por ejemplo, la composición catalizadora se puede preparar por fluoración de óxido de lantano.

También se pueden preparar composiciones catalizadoras adecuadas por precipitación del lantano como hidróxido, el cual se seca a continuación y se calcina para formar un óxido, un técnica bien conocida en este campo de la ciencia. El óxido resultante se puede luego pretratar como se describe en este documento.

5 La composición catalizadora se puede fluorar hasta el contenido de flúor deseado mediante pretratamiento con un compuesto que contiene flúor a elevadas temperaturas, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 450 °C. El pretratamiento con un compuesto que contiene flúor como HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CHF₃, CHClF₂ o CCl₂FCClF₂, se puede realizar de cualquier forma conveniente incluso en el reactor que se va a usar para llevar a cabo la reacción de deshidrofluoración. La expresión "compuesto vaporizable que contiene flúor" significa un compuesto que contiene flúor que, cuando se hace pasar sobre el catalizador en las condiciones indicadas, fluorará el catalizador hasta el grado deseado.

10 Se puede preparar un catalizador adecuado, por ejemplo, secando La₂O₃ hasta eliminar sustancialmente toda la humedad, por ejemplo, durante 18 horas a aproximadamente 400 °C. Luego se transfiere el catalizador secado al reactor en el que se va a usar. A continuación, se aumenta gradualmente la temperatura hasta aproximadamente 400°C mientras se mantiene un flujo de N₂ a través del reactor para eliminar cualquier traza que pudiese quedar de humedad procedente del catalizador y del reactor. Luego se baja la temperatura hasta aproximadamente 200 °C y se hace pasar a través del reactor el compuesto vaporizable que contiene flúor. Si es necesario, se pueden usar como diluyentes nitrógeno u otros gases inertes. La cantidad del N₂ o de los otros gases diluyentes se puede disminuir gradualmente hasta que solo pasa a través del reactor el compuesto vaporizable que contiene flúor. En este punto, la temperatura se puede aumentar hasta aproximadamente 450 °C y mantenerse a ese nivel para convertir el La₂O₃ hasta un contenido de flúor que corresponde a al menos 80 por ciento de LaF₃ en peso, por ejemplo, durante 15 a 20 minutos, dependiendo del flujo del compuesto que contiene flúor y del volumen del catalizador.

25 Otro procedimiento adecuado para la preparación del catalizador es añadir hidróxido de amonio a una disolución de La(NO₃)₃·6H₂O. El hidróxido de amonio se añade a la disolución de nitrato a un pH de aproximadamente 9,0 a 9,5. Al final de la adición, la disolución se filtra, el sólido obtenido se lava con agua y se calienta lentamente hasta aproximadamente 400 °C, temperatura a la que se calcina. El producto calcinado se trata luego con un compuesto vaporizable adecuado que contiene flúor, según se ha descrito previamente.

30 De manera adicional, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico. El trifluoruro de cromo cúbico se puede preparar a partir de CrF₃·XH₂O, donde X es de 3 a 9, preferentemente 4, calentándolo en aire o en una atmósfera inerte (por ejemplo, de nitrógeno o de argón), a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 400 °C durante 3 a 12 horas, preferentemente de 3 a 6 horas.

35 El trifluoruro de cromo cúbico es útil por sí mismo o junto con otros compuestos de cromo, como catalizador de deshidrofluoración. La preparación de trifluoruro de cromo cúbico se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.031.141, que se incorpora como referencia a este documento. Dignas de mención son las composiciones de catalizadores que comprenden cromo en las que al menos 10 por ciento en peso del cromo está en forma de trifluoruro de cromo cúbico, en particular composiciones catalizadoras en las que al menos el 25 por ciento del cromo está en forma de trifluoruro de cromo cúbico y especialmente las composiciones catalizadoras en las que al menos 60 por ciento del cromo está en forma de trifluoruro de cromo cúbico. El cromo, incluyendo el trifluoruro de cromo cúbico, se puede soportar en o mezclar físicamente con materiales como carbón, fluoruro de aluminio, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, fluoruro de lantano, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, fluoruro de zinc y similares. Las combinaciones preferidas incluyen trifluoruro de cromo cúbico en combinación con fluoruro de magnesio y/o fluoruro de zinc.

45 De manera adicional, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen carbón activo, o materiales carbonáceos de matriz tridimensional, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.369.284, o carbón o metales como sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto rodio, níquel, cobre zinc y sus mezclas, soportados sobre carbono como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.268.122. Para el procedimiento de esta invención es útil carbón procedente de una cualquiera de las fuentes siguientes: madera, turba, hulla, cáscaras de coco, huesos, lignito, residuos de base de petróleo y azúcar. Entre los carbones disponibles comercialmente que se pueden usar se incluyen los vendidos bajo las siguientes marcas comerciales: Barneby & SutcliffeTM, DarcoTM, Nucham, Columbia JXNTM, Columbia LCKTM, Calgon PCB, Calgon BPLTM, WestvacoTM, NoritTM y Barnaby Cheny NBTM.

50 El carbón incluye el carbón lavado con ácido (por ejemplo, carbón que ha sido tratado con ácido clorhídrico o ácido clorhídrico seguido de ácido fluorhídrico). El tratamiento ácido es típicamente suficiente para proporcionar carbón que contiene menos de 1000 ppm de ceniza. Se describe un tratamiento adecuado con ácido del carbón en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.136.113. El carbón incluye también materiales carbonáceos porosos de matriz tridimensional. Ejemplos son los descritos en el documento de Estado Unidos número 4.978.649. Dignos de mencionar son los materiales carbonáceos de matriz tridimensional que se obtienen introduciendo compuestos gaseosos o en estado de vapor que contienen carbono (por ejemplo, hidrocarburos) en una masa de gránulos de un material carbonáceo (por ejemplo, negro de carbono); descomponiendo los compuestos que contienen carbono para depositar carbón sobre la superficie de los gránulos y tratando el material resultante con

un gas activador que comprende vapor de agua para proporcionar un material carbonáceo poroso. De esta manera, se forma un material compuesto carbono-carbono.

La forma física del catalizador no es crítica y puede ser, por ejemplo, gránulos, polvos o bolitas. De manera adicional, para catalizadores soportados sobre carbón, el carbón puede estar en forma de polvo, gránulos, o similares. Aunque no es esencial, los catalizadores que no han sido fluorados se pueden tratar con HF antes de su uso. Se piensa que esto convierte algo de los óxidos de superficie en oxifluoruros. Este pretratamiento se puede llevar a cabo colocando el catalizador en un recipiente adecuado (el cual puede ser el reactor que se va a usar para realizar la reacción de la presente invención) y después de eso, pasando HF sobre el catalizador secado de tal modo que se sature parcialmente el catalizador con HF. Esto se lleva a cabo de manera conveniente haciendo pasar HF sobre el catalizador durante un período de tiempo (por ejemplo comprendido aproximadamente entre 15 y 300 minutos) a una temperatura de, por ejemplo, aproximadamente 200 °C a aproximadamente 450 °C.

La deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo de manera adecuada a una temperatura en el intervalo de 200 °C a 500 °C y, en otra realización, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C. Típicamente, el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 a aproximadamente 450 segundos y, en otra realización, de aproximadamente 10 a aproximadamente 120 segundos.

La presión de la reacción puede ser inferior a la atmosférica, atmosférica o superior a la atmosférica. Generalmente, se prefieren presiones cercanas a la atmosférica. Sin embargo, la deshidrofluoración puede realizarse beneficiosamente a presión reducida (esto es, a presiones menores de una atmósfera).

Opcionalmente, la deshidrofluoración se puede llevar a cabo en presencia de un gas inerte como nitrógeno, helio o argón. La adición de un gas inerte se puede usar para aumentar el grado de deshidrofluoración. Son dignos de mención los procedimientos en los que la relación molar de gas inerte a hidrofluorocarburo que experimenta la deshidrofluoración es de aproximadamente 5 : 1 a aproximadamente 1 : 1. El gas inerte preferido es el nitrógeno.

La zona de reacción para la deshidrofluoración catalizada puede ser un reactor fabricado en níquel, hierro, titanio o sus aleaciones, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.540.933. También se puede usar un recipiente reactor de estos materiales (por ejemplo, un tubo metálico) relleno opcionalmente con el metal en forma adecuada. Cuando se hace referencia a aleaciones, se quiere decir una aleación de níquel que contiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 99,9 por ciento en peso de níquel, una aleación de hierro que contiene de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 99,8 por ciento en peso de hierro y una aleación de titanio que contiene de aproximadamente 72 a aproximadamente 99,8 por ciento en peso de titanio. Vale la pena mencionar el uso de un recipiente reactor vacío (sin relleno) hecho de níquel o de aleaciones de níquel como las que contienen de aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso de níquel, por ejemplo, aleación de níquel Inconel™ 600, aleación de níquel Hastelloy™ C617 o aleación de níquel Hastelloy™ C276.

Cuando se usan para relleno, el metal o las aleaciones metálicas pueden ser partículas o superficies con formas como, por ejemplo, placas perforadas, anillos, alambres, pantallas, astillas, lascas, tubería, granalla, gasa o lana.

La mezcla de productos que resulta de la deshidrofluoración de las mezclas de hidrofluorocarburos contendrá hidrofluoroolefinas, hidrofluorocarburos sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno. La cantidad y las proporciones relativas de hidrofluorocarburos sin reaccionar dependerán del porcentaje de conversión alcanzado en la reacción, así como de la composición de la mezcla de hidrofluorocarburos. Los hidrofluorocarburos sin reaccionar se pueden recircular a la zona de reacción para la producción de más HFC-1225ye y HFC-1234yf. El producto HFC-1225ye y HFC-1234yf se puede recuperar a partir de la mezcla del producto de reacción, del fluoruro de hidrógeno y los hidrofluorocarburos sin reaccionar mediante procedimientos convencionales, como la destilación.

En una realización, la proporción de fluorocarbonos HFC-236ea y HFC-245eb alimentados a la zona de reacción puede estar entre 10 : 1 y 80 : 1. La proporción de los dos fluorocarbonos HFC-236ea y HFC-245eb alimentados a la zona de reacción determinará la relación de HFC-1225ye a HFC-1234yf obtenida a partir de la mezcla de productos. En otra realización, la proporción de HFC-236cb y HFC-245eb alimentados a la zona de reacción es de 35 : 1 a 80 : 1.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención, pero no limitan la misma.

Ejemplo 1

50 Deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ (isómeros E y Z) y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ sobre catalizador carbonáceo

Se hace pasar una mezcla de $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (proporción molar 30 : 1) y nitrógeno a través del reactor como sigue. Se carga un reactor de aleación de níquel Hastelloy™ (2,54 cm de diámetro externo, 2,17 cm de diámetro interno y 24,1 cm de longitud) con material carbonáceo poroso de matriz tridimensional esférico (8 mesh, o 2,38 mm), preparado en lo sustancial como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.978.649. La parte rellena del reactor se calienta con una banda cerámica calentadora de 12,7 cm (5 pulgadas) x

2,54 cm (1 pulgada) sujeta con abrazaderas a la parte exterior del reactor. La temperatura del reactor se mide con un termopar colocado entre la pared del reactor y la banda calentadora. Después de cargar el reactor con el material carbonáceo, se hace pasar nitrógeno a través del reactor (10 ml/min, $1,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y se aumenta la temperatura hasta 200 °C durante un período de una hora y se mantiene luego a esa temperatura durante un período adicional de 4 horas. A una temperatura de 350 °C, se mezclan 10 centímetros cúbicos estándar por minuto (ccem) de nitrógeno ($1,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y 15 ccem ($2,5 \cdot 10^{-7}$ m³/s) de una mezcla CF₃CHFCHF₂ / CF₃CHFCH₂F y se hacen fluir a través del reactor. Entonces se eleva la temperatura hasta 400 °C y se mantienen constantes los caudales. A ambas temperaturas se muestrea el efluente y se analiza por RMN de ¹⁹F. Se toma una muestra en línea del efluente del reactor total para análisis del producto orgánico utilizando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de selección de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés); los resultados se resumen en la tabla 1. La masa del efluente del reactor que contiene productos orgánicos y también el ácido inorgánico, como es el HF, se trata con una disolución acuosa cáustica para su neutralización.

TABLA 1

Temperatura ° C	Flujo de N ₂ (ccem)	Flujo de HFC (ccem)	Concentraciones (% moles)		
			CF ₃ CF=CH ₂	CF ₃ CF=CHF	Desconocidos
350	10	15	57,8	39,2	3,0
400	10	15	55,5	37,7	6,8

Ejemplo 2**15 Síntesis de CF₃CF=CH₂ y CF₃CF=CHF con alúmina fluorada**

Un tubo de aleación Hastelloy de 38,1 cm (15 pulgadas) x 0,95 cm (3/8 de pulgada) se carga con 7,96 gramos (13 centímetros cúbicos) de gamma-alúmina molida hasta un tamaño 12-20 mesh (0,84 a 1,68 mm). El catalizador se activa mediante calentamiento a 200 °C durante 15 minutos bajo purga de nitrógeno (50 ccem, $8,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s). La temperatura se aumenta hasta 325 °C durante 10 minutos, hasta 400 °C durante 20 minutos y luego se baja a 300 °C durante 60 minutos. El flujo de nitrógeno se reduce hasta 35 ccem ($5,8 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y se alimenta HF anhidro en estado de vapor a 12 ccem ($2,0 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 35 minutos. A continuación se eleva la temperatura hasta 325 °C durante 60 minutos, hasta 350 °C durante 60 minutos, hasta 375 °C durante 90 minutos, hasta 400 °C durante 30 minutos y hasta 425 °C durante 40 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuye entonces hasta 25 ccem ($4,2 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y el de HF se aumenta hasta 20 ccem ($3,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuye entonces hasta 15 ccem ($2,5 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y el de HF se aumenta hasta 28 ccem ($4,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuye entonces hasta 5 ccem ($8,3 \cdot 10^{-8}$ m³/s) y el de HF se aumenta hasta 36 ccem ($6,0 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. El flujo de nitrógeno se elimina entonces y el flujo de HF se aumenta hasta 40 ccem ($6,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 121 minutos.

La temperatura del reactor se fija a 400 °C y una mezcla de 10 ccem de nitrógeno ($1,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y 15 ccem ($2,5 \cdot 10^{-7}$ m³/s) de diversas mezclas de CF₃CHFCHF₂ y CF₃CHFCH₂F se hace pasar a través del reactor dando un tiempo de contacto de 60 segundos. Los flujos se disminuyen hasta 5 ccem ($8,3 \cdot 10^{-8}$ m³/s) de nitrógeno y 7,5 ccem ($1,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s) de HFC dando un tiempo de contacto de 120 segundos. El efluente se muestrea en ambos conjuntos de condiciones y se analiza por RMN de ¹⁹F. Las composiciones de los efluentes según se determinan por cromatografía de gases se listan en la tabla 2.

35

TABLA 2

Temperatura °C	Flujo de N ₂ (ccem)	Proporción 236ea : 245eb	Flujo de HFC (ccem)	Concentraciones (% moles)		
				CF ₃ CF=CH ₂	CF ₃ CF=CHF	Desconocidos
400	5	10 : 1	7,5	85,6	11,9	2,5
400	5	30 : 1	7,5	58,0	39,3	2,7
400	5	50 : 1	7,5	44,3	54,2	1,5
400	5	80 : 1	7,5	30,2	68,6	1,2

Ejemplo 3**Síntesis de CF₃CF=CH₂ y CF₃CF=CHF con alúmina fluorada**

Un tubo de aleación Hastelloy de 38,1 cm (15 pulgadas) x 0,95 cm (3/8 de pulgada) se cargó con 7,87 gramos (13 centímetros cúbicos) de gamma-alúmina molida hasta un tamaño 12-20 mesh (0,84 a 1,68 mm). El catalizador se

ES 2 392 591 T3

5 activó mediante calentamiento a 200 °C durante 15 minutos bajo purga de nitrógeno (50 ccem, $8,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s). La temperatura se subió hasta 325 °C durante 10 minutos, hasta 400 °C durante 20 minutos y luego se bajó a 300 °C durante 60 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó hasta 35 ccem ($5,8 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y se alimentó HF anhidro en estado de vapor a 12 ccem ($2,0 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 35 minutos. A continuación se elevó la temperatura hasta 325 °C durante 60 minutos, hasta 350 °C durante 60 minutos, hasta 375 °C durante 90 minutos, hasta 400 °C durante 30 minutos y hasta 425 °C durante 40 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó entonces hasta 25 ccem ($4,2 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y el de HF se aumentó hasta 20 ccem ($3,3 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó entonces hasta 15 ccem ($2,5 \cdot 10^{-7}$ m³/s) y el de HF se aumentó hasta 28 ccem ($4,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó entonces hasta 5 ccem ($8,3 \cdot 10^{-8}$ m³/s) y el de HF se aumentó hasta 36 ccem ($6,0 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 20 minutos. El flujo de nitrógeno se eliminó entonces y el flujo de HF se aumentó hasta 40 ccem ($6,7 \cdot 10^{-7}$ m³/s) durante 121 minutos.

10 La temperatura del reactor se fijó a 375 °C y una mezcla de 13 ccem ($2,2 \cdot 10^{-7}$ m³/s) de una mezcla de CF₃CHFCHF₂ y CF₃CHFCH₂F en una proporción molar 9 : 1 se hizo pasar a través del reactor dando un tiempo de contacto de 60 segundos. Las composiciones del efluente según se determinaron por GCMS se listan en % de moles en la tabla 3 que va a continuación.

TABLA 3

1234yf	Z-1225ye	1234ze	E-1225ye	236ea	245eb
8,85	17,55	1,3 %	2,2 %	69,8 %	0,3 %

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la cofabricación de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende:
5 deshidrofluorar una mezcla de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en una zona de reacción que tiene un catalizador, formando de este modo una mezcla de productos que comprende dichos 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, hidrofluorocarburos sin reaccionar y fluoruro de hidrógeno y separar dicha mezcla de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno del fluoruro de hidrógeno y de dichos hidrofluorocarburos sin reaccionar para producir 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además recircular los hidrofluorocarburos sin reaccionar a la zona de reacción.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, que se lleva a cabo a una temperatura de 200 ° C a 500 ° C.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se escoge en el grupo que consiste en fluoruro de aluminio, alúmina fluorada y metales sobre alúmina fluorada.
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el catalizador es fluoruro de aluminio.
- 15 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, que se lleva a cabo en presencia de un gas inerte.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el gas inerte es nitrógeno.
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la proporción molar de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano alimentada a la zona de reacción es de 10 : 1 a 80 : 1.
- 20 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la proporción molar de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano alimentada a la zona de reacción es de 35 : 1 a 80 : 1.
10. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que las hidrofluoroolefinas se separan del fluoruro de hidrógeno y de los hidrofluorocarburos por destilación.