

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 854**

51 Int. Cl.:

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 21/22 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2009 E 09797235 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2373600**

54 Título: **Método de hidrodecloración para producir olefinas dihidrofluoradas**

30 Prioridad:

22.12.2008 US 139808 P

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

23.07.2013

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 y
SWEARINGEN, EKATERINA, N.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 414 854 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

Método de hidrodecloración para producir olefinas dihidrofluoradas

Campo de la descripción

Esta descripción se refiere en general a métodos de síntesis de olefinas fluoradas.

5 Descripción de la técnica relacionada

La industria de los fluorocarbonos ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes que reemplacen a los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclofluorocarbonos (HCFCs) que disminuyen la capa de ozono que están siendo eliminados como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para muchas aplicaciones ha sido la comercialización de compuestos hidrofurocarbonados (HFC) para usar como refrigerantes, disolventes, agentes para extinguir el fuego, agentes de soplado y propulsantes. Estos nuevos compuestos, tales como los refrigerantes HFC, HFC-134a y HFC-125 que son los más ampliamente usados en este momento, tienen un potencial de disminución de la capa de ozono igual a cero y, por tanto, no están afectados por la actual legislación eliminadora como resultado del Protocolo de Montreal.

Además de las preocupaciones relacionadas con la disminución de ozono, el calentamiento global es otra preocupación medioambiental en muchas de estas aplicaciones. Así, hay una necesidad de composiciones que cumplan tanto los estándares de disminución de ozono como que tengan bajos potenciales de calentamiento global. Se cree que ciertas hidrofuroolefinas cumplen ambos objetivos. Por tanto, hay una necesidad de procedimientos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluorolefinas que no contengan nada de cloro y que también tengan un bajo potencial de calentamiento global.

20 Sumario

Se describe un procedimiento para la preparación de olefinas que contienen flúor, que comprende poner en contacto un clorofluoroalqueno con hidrógeno en la presencia de un catalizador a una temperatura suficiente para provocar el reemplazamiento de los sustituyentes cloro del clorofluoroalqueno con hidrógeno para producir una olefina que contiene flúor, en el que dicho catalizador es una composición que comprende cromo, níquel y un metal alcalino. También se describen procedimientos para la preparación de alquinos que contienen flúor, que comprenden poner en contacto un clorofluoroalqueno con hidrógeno en fase gas en la presencia de un catalizador a una temperatura suficiente para provocar la eliminación de los sustituyentes cloro del clorofluoroalqueno para producir un alquino que contiene flúor, en los que dicho catalizador es una composición que comprende cobre, níquel, opcionalmente cromo, y un metal alcalino.

La preparación de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino a partir de 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno usando zinc en anhídrido acético es descrita por Li et al., en Youji Huaxue (1981), 2, 107-9.

Descripción detallada

Se describen procedimientos para la preparación de olefinas que contienen flúor y alquinos que contienen flúor, que comprenden poner en contacto un clorofluoroalqueno con hidrógeno en la presencia de un catalizador a una temperatura suficiente para provocar el reemplazamiento de los sustituyentes cloro del clorofluoroalqueno con hidrógeno para producir una olefina que contiene flúor, o la eliminación de los sustituyentes cloro del clorofluoroalqueno para producir un alquino que contiene flúor.

Otras características y beneficios de una cualquiera o más de las realizaciones serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

Antes de abordar detalles de las realizaciones descritas posteriormente, se definen o clarifican algunos términos y expresiones.

Cuando se usa en la presente memoria, el término clorofluoroalqueno se refiere a compuestos de la fórmula $R_fCCl=CClR_f$ en la que cada R_f es un grupo perfluoroalquilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ y $t-C_4F_9$. Cuando se usan en la presente memoria, los clorofluoroalquenos referidos pueden ser el *E*-estereoisómero, el *Z*-estereoisómero, o cualquiera de sus mezclas.

Cuando se usa en la presente memoria, la expresión olefina que contiene flúor se refiere a compuestos de fórmula E - o Z - $R^1CH=CHR^2$, en la que cada uno de R^1 y R^2 son grupos perfluoroalquilo independientemente seleccionados del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ y $t-C_4F_9$.

Cuando se usa en la presente memoria, la expresión alquino que contiene flúor se refiere a compuestos de fórmula $R^1CH=CHR^2$, en la que cada uno de R^1 y R^2 son grupos perfluoroalquilo independientemente seleccionados del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n-C_3F_7$, $i-C_3F_7$, $n-C_4F_9$, $i-C_4F_9$ y $t-C_4F_9$.

En una realización, el clorofluoroalqueno es 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-dicloro-2-buteno (CFC-1316mxx), y la olefina que contiene flúor es 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (HFC-1336mzz). En otra realización, el clorofluoroalqueno es 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2,3-dicloro-2-penteno (CFC-1418mxx), y la olefina que contiene flúor es 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-penteno. En aún otra realización, el clorofluoroalqueno es 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluoro-4,5-dicloro-4-octeno (CFC-171-14mccxx) y la olefina que contiene flúor es 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-tetradecafluoro-4-octeno (HFC-173-14mcczz). En una realización, el clorofluoroalqueno es 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-dicloro-2-buteno (CFC-1316mxx), y el alquino que contiene flúor es 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino.

Los catalizadores de hidrogenación que contienen cobre, níquel, cromo, paladio y rutenio son conocidos en la técnica. Pueden prepararse por métodos de precipitación o métodos de impregnación como es descrito de forma general por Satterfield, en las páginas 87-112 en Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2ª edición (McGraw-Hill, New York, 1991).

En una realización, se emplean composiciones catalíticas que comprenden cobre, níquel y/o cromo. Los componentes adecuados incluyen haluros tales como CuF, CuCl, CuCl₂, 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. Los oxihaluros pueden producirse por procedimientos convencionales tales como, por ejemplo, halogenación de óxidos metálicos. En una realización de un procedimiento para preparar alquinos que contienen flúor, se emplean composiciones catalíticas que comprenden cobre y níquel.

En otra realización de un procedimiento para preparar alquinos que contienen flúor, se emplean composiciones catalíticas que comprenden cobre, níquel y cromo. En otra realización de un procedimiento para producir olefinas que contienen flúor, se emplean composiciones catalíticas que comprenden níquel y cromo.

Los catalizadores de esta invención se promueven con compuestos de potasio, cesio, rubidio, o combinaciones de los mismos. Sin desear ligarse a ninguna teoría particular, se cree que los promotores tipo metales alcalinos reducen la velocidad de disminución de la actividad del catalizador en el tiempo.

El catalizador puede estar soportado o no. Pueden usarse ventajosamente soportes tales como fluoruros de metales, alúmina y titania. En una realización, los soportes del catalizador son fluoruros de metales del Grupo II, que incluyen fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, fluoruro de estroncio y fluoruro de bario. En una realización, el soporte es fluoruro de calcio. En una realización, un catalizador consiste esencialmente en óxidos de cobre, níquel y cromo (estando cada uno de dichos óxidos preferiblemente presentes en cantidades equimolares) promovidos con una sal de potasio, sobre fluoruro de calcio.

En una realización, un catalizador contiene proporcionalmente 1,0 moles de CuO, 0,2 a 1,0 moles de NiO, 1 a 1,2 moles de Cr₂O₃ sobre 1,3 a 2,7 moles de CaF₂, promovido con 1 a 20% en peso, basado en el peso total de catalizador, de un metal alcalino seleccionado de K, Cs, y Rb. En una realización, cuando el promotor es K, la cantidad es de 2 a 20 por ciento en peso del catalizador total. En otra realización, la cantidad de metal alcalino es de 5 a 15 por ciento en peso. Sin ligarse a ninguna teoría particular, se cree que adicionar un promotor tipo metal alcalino a una composición de catalizador para la producción de alquenos que contienen flúor aumenta la selectividad para la producción del alqueno, pero al mismo tiempo reduce la conversión global del material de partida, especialmente a las mayores concentraciones de metal alcalino.

En una realización, el catalizador puede prepararse por coprecipitación de sales de cobre, níquel y cromo (y opcionalmente, aluminio y zinc) en un medio acuoso con y sobre fluoruro de calcio; lavando, calentando y secando el precipitado. Cuando se usan carbonatos de metales alcalinos en el procedimiento de precipitación para producir inicialmente los correspondientes carbonatos insolubles de cobre, níquel o cromo, el contraión tipo metal alcalino puede separarse por lavado en la etapa de lavado después de que los carbonatos hayan precipitado.

Después de la precipitación, lavado y secado, los catalizadores precipitados se calcinan. Los catalizadores se calcinan a temperaturas de 375°C a 650°C. En algunas realizaciones, los catalizadores se calcinan durante 2 horas a 16 horas. En otras realizaciones, los catalizadores se calcinan durante 2 horas a 8 horas. En otras realizaciones, los catalizadores se calcinan durante 2 horas a 4 horas.

A continuación, se deposita un compuesto de un metal alcalino (por ej., KOH, KF, K₂CO₃ o CsCO₃ o una sal de Rb) sobre el precipitado secado, antes de la calcinación para convertir el cobre, níquel y cromo en los respectivos óxidos. Puede usarse cualquier compuesto soluble de cobre, níquel y cromo. En una realización, las sales de cobre, níquel y cromo son cloruros o nitratos. En otra realización, las sales son nitratos. En una realización, antes de la coprecipitación pueden añadirse promotores tales como KOH, KF, K₂CO₃, CsCO₃ o una sal de Rb. En una realización, el promotor se suministra a partir de una mezcla de más de un compuesto de un metal alcalino.

En una realización, el catalizador está granulado, prensado en pelets, o conformado en otras formas deseables. El catalizador puede contener aditivos tales como ligantes y lubricantes para ayudar a asegurar la integridad física del catalizador durante la granulación o el raspado del catalizador a la forma deseada. Los aditivos adecuados incluyen

carbono y grafito. Cuando se añaden ligantes y/o lubricantes al catalizador, normalmente comprenden aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en peso del peso del catalizador.

5 En una realización, el catalizador es activado antes del uso por tratamiento con hidrógeno, aire u oxígeno a elevadas temperaturas. Después del uso durante un período de tiempo en el procedimiento de esta invención, la actividad del catalizador puede disminuir. Cuando esto ocurre, el catalizador puede ser reactivado tratándolo con hidrógeno, aire u oxígeno, a elevadas temperaturas en ausencia de materiales orgánicos.

10 En una realización, la relación molar de cobre:níquel:metal alcalino seleccionado de potasio y cesio en el catalizador de cobre/níquel/potasio es de 0,1 a 0,9 de cobre, de 0,1 a 0,9 de níquel, y de 0,01 a 0,3 de potasio. En una realización, la relación molar de cobre:níquel:potasio en el catalizador de cobre/níquel/potasio es 0,5:0,4:0,1. En otra realización, la relación molar es 0,45:0,45:0,1. En aún otra realización, la relación molar es 0,3:0,6:0,1. En aún otra realización, la relación molar es 0,3:0,5:0,2. En aún otra realización, la relación molar es 0,5:0,45:0,05. En una realización, la relación en peso del material catalizador total al material soporte puede ser de 1:2 a 2:1.

15 En realizaciones de catalizadores que comprenden cromo y níquel, la relación molar de cromo a níquel es de 1:9 a 9:1. En otras realizaciones, la relación molar de cromo a níquel es de 1:3 a 3:1. En aún otras realizaciones, la relación molar de cromo a níquel es de 1:2 a 2:1.

En una realización, el tiempo de contacto del procedimiento varía de 2 a 120 segundos.

En una realización, la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de 1:1 a 7,5:1. En otra realización, la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de 1:1 a 5:1. En otra realización, la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de 5:1 a 20:1.

20 En una realización, el procedimiento para la preparación de olefinas que contienen flúor y alquinos que contienen flúor comprende hacer reaccionar un clorofluoroalqueno con hidrógeno en un reactor construido de un material tipo aleación resistente a los ácidos. Tales materiales tipo aleaciones resistentes a los ácidos incluyen aceros inoxidable, aleaciones ricas en níquel, tales como Monel, Hastelloy e Inconel. En una realización, la reacción se produce en fase de vapor.

25 En una realización, la temperatura a la cual se realiza el procedimiento puede ser una temperatura suficiente para provocar el reemplazamiento de los sustituyentes cloro con hidrógeno sobre un catalizador adecuado. En otra realización, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 100°C a 450°C. Dentro de este intervalo de temperatura, se espera que catalizadores diferentes requieran temperaturas algo diferentes. En una realización de un procedimiento para producir alquinos que contienen flúor sobre una composición de catalizador que comprende níquel y cobre, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de al menos 350°C.

35 En algunas realizaciones, la presión de la reacción de hidrodechloración no es crítica. En otras realizaciones, el procedimiento se realiza a presión atmosférica o autógena. Puede proporcionarse un medio para el venteo de la presión en exceso del cloruro de hidrógeno formado en la reacción y puede ofrecer la ventaja de minimizar la formación de productos secundarios. Los productos adicionales de la reacción pueden incluir compuestos intermedios parcialmente hidrodechlorados; compuestos hidrogenados saturados; varios compuestos intermedios parcialmente clorados o compuestos saturados; y cloruro de hidrógeno (HCl). Por ejemplo, cuando el clorofluoroalqueno es 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (CFC-1316mxx, E- y/o Z-isómeros), los compuestos formados además de E- y/o Z-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (E- y/o Z-HFC-1336mzz) pueden incluir 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-356mff), pentafluorobutano (HFC-1345, diferentes isómeros), 2-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano (HFC-346mdf), E- y/o Z-2-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno (E- y/o Z-HCFC-1326mxx), y 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (HFB). En algunas realizaciones, cuando el clorofluoroalqueno de partida es 2,3-dicloro-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-buteno, el producto mayoritario es 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino.

45 Cuando se usa en la presente memoria, se pretende que los términos y expresiones "comprende," "que comprende(n)," "incluye," "que incluye(n)," "tiene," "que tiene(n)" o cualquier otra variación de los mismos, cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a sólo aquellos elementos sino que puede incluir otros elementos no expresamente listados o intrínsecos a tal procedimiento, método, artículo, o aparato. Además, a menos que expresamente se especifique lo contrario, "o" se refiere a un inclusivo o y no a un exclusivo o. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno cualquiera de los siguientes: A es verdad (o presente) y B es falso (o no presente), A es falso (o no presente) y B es verdad (o presente), y ambos A y B son verdad (o presente).

Asimismo, el uso de "uno(a)" se emplea para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se quiere decir otra cosa.

55 Para los numerosos Grupos correspondientes a columnas dentro de la Tabla Periódica de los elementos se usa la convención "Nueva Notación" que se ve en CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81ava Edición (2000-2001).

A menos que se defina otra cosa, todos los términos y expresiones técnicas y científicas usadas en la presente memoria tienen el mismo significado que los que normalmente entiende un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque en la práctica o ensayo de realizaciones de la presente invención pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, a continuación se describen métodos y materiales adecuados.

5

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

En los ejemplos pueden usarse las siguientes abreviaciones o códigos:

10 CT = tiempo de contacto

t-1336 = *E*-1336mzz = *E*-CF₃CH=CHCF₃

c-1336 = *Z*-1336mzz = *Z*-CF₃CH=CHCF₃

356mff = CF₃CH₂CH₂CF₃

1345 = C₄H₃F₅

15 346mdf = CF₃CHClCH₂CF₃

1326 = *E*- y/o *Z*-CF₃CH=CClCF₃

t-1326mxz = *Z*-1326mxz = *Z*-CF₃CH=CClCF₃

c-1326mxz = *E*-1326 mxz = *E*-CF₃CH=CClCF₃

1316mxx = *E/Z*-CF₃CCl=CClCF₃

20 t-1316mxx = *E*-1316mxx = *E*-CF₃CCl=CClCF₃

c-1316mxx = *Z*-1316mxx = *Z*-CF₃CCl=CClCF₃

1418mxx = *E/Z*-CF₃CCl=CClCF₂CF₃

1438mzz = *F/Z*-CF₃CH=CHCF₂CF₃

171-14mccxx = *E/Z*-CF₃CF₂CF₂CCl=CClCF₂CF₂CF₃

25 173-14mcczz = *E/Z*-CF₃CF₂CF₂CH=CHCF₂CF₂CF₃

t-172-14 = *E*-CF₃CF₂CF₂CCl=CHCF₂CF₂CF₃

c-172-14 = *Z*-CF₃CF₂CF₂CCl=CHCF₂CF₂CF₃

HFB = CF₃C≡CCF₃

Ejemplo 1

30 El ejemplo 1 describe la preparación de un catalizador que comprende cobre, níquel y potasio.

Se mezclaron conjuntamente disoluciones de 172,5 g (0,72 moles) de Cu(NO₃)₂·4H₂O disueltos en 375 mL de agua, y 218,25 g (0,625 moles) de Ni(NO₃)₂·6H₂O disueltos en 375 mL de H₂O, y a continuación se añadieron a 261 g (3,3 moles) de NH₄HCO₃ disueltos en 3 L de H₂O. La suspensión resultante se agitó durante 1 h, se dejó que sedimentara toda la noche y se filtró (papel de filtro). Los sólidos se colocaron en un vaso de precipitados con 2 L de agua, se agitaron y se filtraron de nuevo. Los carbonatos mixtos se secaron a vacío a 90°C durante 24 h. A continuación, se trituraron. Eso dio 219 g de CuCO₃/NiCO₃. Se preparó una disolución de 22 g de K₂CO₃ disueltos en 130 mL de agua. Esta disolución se vertió en la mezcla de CuCO₃/NiCO₃. La mezcla resultante se secó en un horno a 90°C con agitación ocasional. A continuación, la muestra fue calcinada en aire a 400°C durante 2 h. La espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente mostró el siguiente contenido: K 11,2%, Ni 27,2% y Cu 34,7%.

40

Ejemplo 2

El ejemplo 2 describe la preparación de un catalizador que comprende cobre, níquel, cromo y potasio sobre fluoruro de calcio.

5 Se mezcló una disolución acuosa de nitrato de calcio (2,7 moles) con una disolución acuosa de fluoruro de potasio (5,4 moles), se calentó y se agitó brevemente a 100°C para formar una suspensión de CaF_2 . A esta suspensión se añadieron nitrato de cobre (1 mol), nitrato de níquel (1 mol) y nitrato de cromo (1 mol) como sólidos. La suspensión se agitó de 70 a 80°C hasta que las sales, diferentes de CaF_2 , se disolvieron. Esto fue seguido por la adición de 0,1 moles de KOH como hidróxido de potasio en disolución acuosa en 1 hora y ebullición de la mezcla brevemente. La suspensión se enfrió a de 40 a 50°C y se filtró. El sólido se lavó exhaustivamente para reducir el contenido de potasio a un valor indetectable. Después de secar, se añadió hidróxido de potasio como una disolución en cantidades suficientes para dar un catalizador que contenía 9% en peso de potasio. Después de secar otra vez, el catalizador fue calcinado a 600°C durante 8 a 16 horas, a continuación se granuló y tamizó para dar partículas de 1 a 2 mm. El catalizador se mezcló con 1 a 5% en peso del lubricante en polvo "Sterotex" (marca registrada de Capital City Products Co., Columbus Ohio, División de Stokely-Van Camp, para su aceite vegetal hidrogenado comestible) para dar pelets cilíndricos de 3,2 mm x 3,2 mm usando una máquina Stokes para fabricar comprimidos.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 describe la preparación de un catalizador que comprende cobre, níquel y potasio sobre fluoruro de calcio.

20 Se añadió una disolución de 94 g de $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 500 mL de H_2O a una disolución de 118 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 500 mL de H_2O para formar una suspensión. A esta suspensión se añadió una disolución que contenía 116,5 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ y 145,5 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en 1 L de agua. Después de agitar la suspensión resultante, se añadió una disolución de 176 g de NH_4HCO_3 disueltos en 1 L de agua. Después de agitar, la torta resultante en el filtro se lavó con 5 L de agua y a continuación se secó a 120°C. El material secado se trituroó hasta un tamaño de malla 20, dando 130,9 g de un polvo. Se disolvieron 13,2 g de K_2CO_3 en 75 mL de agua y se añadieron al polvo con agitación. A continuación, el vaso de precipitados se colocó en un horno de secado. El catalizador fue agitado cada 30-45 min hasta que se secó. A continuación, el polvo fue calcinado en aire a 400°C durante 2 horas. El polvo fue prensado y peletizado.

Ejemplo 4

El ejemplo 4 demuestra la preparación de un catalizador que comprende cobre, níquel y cesio.

30 Se disolvieron 172,5 g (0,72 moles) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 375 mL de agua y 218,25 g (0,625 moles) de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 375 mL de H_2O . Estas dos disoluciones se mezclaron conjuntamente y se añadieron a una disolución de 261 g (3,3 moles) de NH_4HCO_3 disueltos en 3 L de H_2O . La suspensión resultante se agitó durante 1 h y se dejó sedimentar toda la noche, a continuación se filtró (papel de filtro). Los sólidos se colocaron en un vaso de precipitados con 2 L de agua, se agitaron y se filtraron de nuevo. Los sólidos se secaron a vacío a 90°C durante 24 h, y a continuación se trituraron. Esto produjo aproximadamente 220 g de $\text{CuCO}_3/\text{NiCO}_3$.

Se disolvieron 40g de Cs_2CO_3 en 125 mL de agua. Esta disolución se agitó en los 220 g de $\text{CuCO}_3/\text{NiCO}_3$. La mezcla húmeda se colocó en un horno y se secó con agitación ocasional. El sólido resultante se trituroó y se calcinó a 400°C.

Ejemplo 5

40 El ejemplo 5 demuestra la conversión de CFC-1316mxx en HFC-1336mzz sobre K/Ni/Cu.

Se rellenó un tubo de Inconel (diámetro externo 1,59 cm) con 6 mL (9,51 g) del catalizador de K/Ni/Cu del ejemplo 1 que había sido triturado y tamizado hasta un tamaño de malla 12/20. El catalizador fue tratado con hidrógeno (hasta 20 Ncm^3/min , $3,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) durante 4,0 horas a 260°C y a continuación durante 16,5 horas a 350°C. La temperatura fue disminuida a 325°C, y a continuación el caudal de hidrógeno fue disminuido a 8,8 Ncm^3/min ($3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$). Se alimentó CFC-1316mxx a 0,44 mL/hora a través de un vaporizador programado a 89°C, dando un tiempo de contacto total de aproximadamente 29 segundos. Después 24 horas de operación, la conversión de CFC-1316mxx fue aproximadamente 41%, con una selectividad respecto a Z-2,3-dihidroxhexafluoro-2-buteno de 75%. Un coproducto principal fue hexafluoro-2-butino, el cual puede reciclarse y convertirse en el producto deseado. Incluyendo el butino, la selectividad fue aproximadamente 90% para Z-2,3-dihidroxhexafluoro-2-buteno.

Estas condiciones se mantuvieron durante un experimento de 202 horas, después de las cuales la conversión disminuyó a aproximadamente 19%. En este momento, el catalizador fue regenerado con aire, como se indica en la tabla 1, a 300°C.

Tabla 1

Minutos	Aire (Ncm ³ /min)	N ₂ (Ncm ³ /min)
15	0	50
15	2,5	45
15	5	45
15	10	40
15	20	30
15	30	20
15	40	10
15	40	5
60	40	0

- 5 El catalizador fue tratado con hidrógeno como se describió inicialmente, y la temperatura se ajustó a 325°C. A continuación, el caudal de hidrógeno se ajustó a 8,8 Ncm³/min ($3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$). Se alimentó CFC-1316mxx a 0,44 mL/hora a través de un vaporizador programado a 89°C usando un barrido de N₂ de 2,4 Ncm³/min ($4,0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$). Después de 23 horas de operación, la conversión de CFC-1316mxx fue aproximadamente 35%, con una selectividad respecto a Z-2,3-dihidrohexafluoro-2-buteno de 75% y una selectividad global (incluyendo el butino) de 88%. Este catalizador se hizo funcionar durante 378 horas incluyendo dos regeneraciones. Durante el curso de esta operación, la velocidad de formación del butino mostró un aumento de $2,9 \times 10^{-4}$ por ciento por hora, índice aparentemente de la velocidad de disminución de la actividad del catalizador.

Ejemplo 6

El ejemplo 6 demuestra la conversión de CFC-1316mxx en HFC-1336mzz sobre K/Ni/Cu.

- 15 Se rellenó un tubo de Inconel (diámetro externo 1,59 cm) con 8 mL (12,95 g) del catalizador de K/Ni/Cu del ejemplo 1, que había sido triturado y tamizado hasta un tamaño de malla 12/20. El catalizador fue tratado con hidrógeno (hasta 20 Ncm³/min, $3,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) durante 4,0 horas a 260°C y a continuación durante 16,5 horas a 350°C. La temperatura fue disminuida a continuación a 325°C, y a continuación el caudal de hidrógeno fue disminuido a 8,8 Ncm³/min ($3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$). Se alimentó CFC-1316mxx a 0,19 mL/hora a través de un vaporizador programado a 89°C, dando un tiempo de contacto total de aproximadamente 60 segundos. Después de 24 horas de operación, la conversión de CFC-1316mxx fue aproximadamente 27%, con una selectividad respecto a Z-2,3-dihidrohexafluoro-2-buteno de 72%. En estas condiciones, se formó muy poco hexafluoro-2-butino. Después de 266 horas de operación en estas condiciones sin regeneración con aire, la conversión de CFC-1316mxx fue 13%, con una selectividad respecto a Z-2,3-dihidrohexafluoro-2-buteno de 82%. Durante el curso de esta operación, la velocidad de formación del butino mostró un aumento de $8,0 \times 10^{-6}$ por ciento por hora, lo cual parece ser un índice de la velocidad de disminución de la actividad del catalizador.

Ejemplo 7

El ejemplo demuestra la conversión de CFC-1316mxx en HFC-1336mzz sobre Cs/Ni/Cu.

- 30 Se rellenó un tubo de Hastelloy (diámetro externo 1,59 cm x diámetro interno 1,46 cm x longitud 25,4 cm) con 11 mL del catalizador del ejemplo 4, que había sido peletizado a un tamaño de malla 12/20. La porción empaquetada del reactor fue calentada mediante un calentador tipo cinta cerámica de 12,7 cm x 2,54 cm sujeto al exterior del reactor. Un termopar, posicionado entre la pared del reactor y el calentador, midió la temperatura del reactor. El catalizador fue activado en el reactor calentando el reactor a 26°C durante 30 minutos con un flujo de nitrógeno de 20 Ncm³/min ($3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$). El flujo de nitrógeno se disminuyó a continuación gradualmente (en 3 h) mientras se aumentaba el flujo de hidrógeno a 20 Ncm³/min ($3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$). El flujo de hidrógeno se mantuvo a 20 Ncm³/min ($3,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$), y el reactor se calentó a 350°C. Estas condiciones se mantuvieron durante toda la noche (~16 horas). El reactor se enfrió a continuación a 250 °C inmediatamente antes del ensayo.

La hidrodechloración de 1316mxx se estudió en un intervalo de temperatura de 275-325°C, con un tiempo de contacto de 30 segundos y una relación de hidrógeno a 1316mxx de 7:1. Los productos de la reacción se analizaron por GCMS para dar las concentraciones molares que se listan en la tabla 2.

Tabla 2

Relación H ₂ /1316	Tiempo de contacto, s	Temp. °C	Hexafluoro Butino	t-1336	c-1336	t-1326 mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
7:1	30	275	15,9	0,24	19,2	6,0	31,75	25,5
7:1	30	325	38,8	0,94	25,7	5,41	14,5	13,7

5 Ejemplo 8 K/Cu/Ni/CaF₂

Se añadieron simultáneamente disoluciones de Ca(NO₃)₂·4H₂O [(134,5 g, 0,57 moles) disueltos en 757 mL de H₂O] y KF·2H₂O [(108,1 g, 1,15 moles) disueltos en 757 mL de H₂O] a un depósito de reacción que contenía 1419 mL de agua para formar una suspensión. Después de 30 minutos de agitación, se añadieron simultáneamente a la suspensión disoluciones de Ni(NO₃)₂·6H₂O (154,9 g, 0,53 moles) y Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (121,7g, 0,52 moles) en 1000 mL de agua y K₂CO₃ (200 g, 1,45 moles) en 1419 mL de agua.

La suspensión se filtró y lavó dos veces con 5 L de agua. A continuación, la torta del filtro se secó en un horno. A continuación, la torta seca se calcinó durante 2 h a 375°C y se obtuvieron 119 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (5g) al catalizador y se calcinó a 650°C durante 2 h.

Se disolvió KF (9,7 g) en 30 mL de agua. Esta disolución se mezcló con 65 g del catalizador preparado anteriormente. La mezcla se colocó en un horno en el que se secó con agitación ocasional.

A continuación, el catalizador se redujo en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo, el cual había sido purgado con 500 Ncm³/min de N₂ durante 30 min, seguido por 100 Ncm³/min de He durante 30 min, todo a temperatura ambiente. El catalizador se calentó a continuación a 260°C a una velocidad de 5°C por minuto. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 min. A continuación, la muestra se calentó hasta 400°C a una velocidad de 5°C por minuto, y se mantuvo en estas condiciones durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ y se pasivó en N₂/O₂, elevando el porcentaje de O₂ de 1% a 5% mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

Los datos de hidrogenación del catalizador se sumarian en la tabla 3.

Ejemplo 9 Cr/Ni/Cu/CaF₂ (Comparativo)

Se añadieron simultáneamente disoluciones de Ca(NO₃)₂·4H₂O [(250 g, 1,06 moles) disueltos en 757 mL de H₂O] y KF·2H₂O [(122,5 g, 2,11 moles) disueltos en 757 mL de H₂O] a un depósito de reacción que contenía 1419 mL de agua para obtener una suspensión. Después de 30 minutos de agitación, se añadieron simultáneamente a la suspensión disoluciones de Cr(NO₃)₃·9H₂O (362 g, 0,905 moles), Ni(NO₃)₂·6H₂O (154,9 g, 0,53 moles) y Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (121,7 g, 0,52 moles) en 1000 mL de agua, y K₂CO₃ (453,6 g, 3,29 moles) en 1419 mL de agua.

La suspensión se filtró, a continuación se lavó 2 veces con 5 L de agua. La torta del filtro se secó en un horno, a continuación la torta se calcinó durante 2 h a 375°C. Se obtuvieron 283 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (11,3g) al catalizador y se calcinó de nuevo a 650°C durante 2 h.

El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo, y se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ durante 30 minutos, y luego se purgó con 100 Ncm³/min de He durante 30 minutos, todo a temperatura ambiente. A continuación, la muestra se calentó a 260°C a una velocidad de aumento de 5°C por minuto. A 260°C la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó a una velocidad de 5°C por minuto a 400°C, y se mantuvo bajo hidrógeno en estas condiciones durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ y se pasivó en N₂/O₂, elevando el porcentaje de O₂ lentamente de 1% a 5% mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

Los datos de hidrogenación se sumarian en la tabla 3.

Ejemplo 10 K/Cu/Ni/Cr

Se añadieron disoluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g, 0,905 moles), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (154,9 g, 0,53 moles) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (121,7g, 0,52 moles) en 1000 mL de agua, y K_2CO_3 (453,6 g, 3,29 moles) en 1419 mL de agua, a un depósito de reacción que contenía 700 mL de agua. La suspensión se filtró, se lavó dos veces con 5 L de agua.

5 A continuación, la torta del filtro se secó en un horno, luego se calcinó durante 2 horas a 650°C. Se obtuvieron 249 g del catalizador. A continuación, se añadió grafito (M-970) (10g) al catalizador y se calcinó de nuevo a 650°C durante 2 horas.

El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se añadió a un tubo de cuarzo y la muestra se purgó con 500 Ncm^3/min de N_2 durante 30 min, luego con 100 Ncm^3/min de He durante 30 min, todo a temperatura ambiente. A continuación, la muestra se calentó 5°C por minuto hasta 260°C. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó 5°C por minuto hasta 400°C, y se mantuvo bajo hidrógeno en estas condiciones durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm^3/min de N_2 y se pasivó con N_2/O_2 , elevando lentamente el porcentaje de O₂ de 1% a 5%, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

15 Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 11 K/Cu/Ni/CaF₂

Este catalizador se obtuvo de Johnson Matthey Corp., y contenía aproximadamente 10% de K y una relación de Cu/Ni de aproximadamente 1:1 sobre un soporte de fluoruro de calcio.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

20 Ejemplo 12 K/Cr/Ni/Cu/CaF₂

Este catalizador se obtuvo de BASF Corp., y contenía aproximadamente 10% de K y una relación de Cu/Ni/Cr de aproximadamente 1:1:2 sobre un soporte de fluoruro de calcio.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 13 K/Ni/Cr/CaF₂

25 Se añadieron simultáneamente disoluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (250 g, 1,06 moles) disuelto en 757 mL de H₂O y $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (122,5 g, 2,11 moles) disuelto en 757 mL de H₂O a un depósito de reacción que contenía 1419 mL de agua. Después de 30 minutos de agitación, se añadieron simultáneamente a la suspensión disoluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g, 0,905 moles) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309,8 g, 1,06 moles) en 1000 mL de agua, y K_2CO_3 (453,6 g, 3,29 moles) en 1419 mL de agua.

30 La suspensión se filtró y lavó dos veces con 5 L de agua. La torta del filtro se secó en un horno, luego se calcinó durante 2 horas a 375°C. Se obtuvieron 252 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (10g) al catalizador y se calcinó de nuevo a 1000°C durante 2 horas.

El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo el cual se purgó con 500 Ncm^3/min de N_2 durante 30 minutos y luego 100 Ncm^3/min de He durante 30 minutos, todo a temperatura ambiente. La muestra se calentó 5°C por minuto hasta 260°C. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó 5°C por minuto hasta 400°C, y se mantuvo en estas condiciones durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm^3/min de N_2 y se pasivó en N_2/O_2 elevando lentamente el porcentaje de O₂ de 1% a 5%, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C temperatura.

40 Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 14 K/Ni/Cr

Se añadieron disoluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g, 0,905 moles) y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309 g, 1,06 moles) en 1500 mL de agua, y K_2CO_3 (453,6 g, 3,29 moles) en 1419 mL de agua, a un depósito de reacción que contenía 700 mL de agua. La suspensión resultante se filtró y lavó dos veces con 5 L de agua. A continuación, la torta del filtro se secó en un horno, y se calcinó durante 2 horas a 375°C. Se obtuvieron 170 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (6,83g) al catalizador y se calcinó de nuevo a 650°C durante 2 horas.

45

5 El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo. La muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ durante 30 min y a continuación con 100 Ncm³/min de He durante 30 min, todo a temperatura ambiente. La muestra se calentó a 260°C a una velocidad de 5°C por minuto. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó a una velocidad de 5°C por minuto hasta 400°C, y se mantuvo bajo esta temperatura y bajo hidrógeno durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ y se pasivó en N₂/O₂, elevando lentamente el porcentaje de O₂ de 1% a 5%, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

10 Ejemplo 15 Cu/Ni/CaF₂ (Comparativo)

Este catalizador se obtuvo de Johnson Matthey Corp., y contenía una relación de Cu/Ni de aproximadamente 1:1 sobre un soporte de fluoruro de calcio. Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 16 Cs/Cu/Ni/CaF₂

15 Este catalizador se obtuvo de Johnson Matthey Corp., y contenía aproximadamente 10% de Cs, y una relación de Cu/Ni de aproximadamente 1:1 sobre un soporte de fluoruro de calcio.

Los datos de hidrogenación se suman en la tabla 3.

Ejemplo 17 K/Ni/Cu

20 Se añadieron simultáneamente disoluciones de Ni(NO₃)₂·6H₂O (232 g, 0,79 moles) y Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (182,5 g, 0,79 moles) en 1000 mL de agua, y K₂CO₃ (300 g, 2,175 moles) en 2000 mL de agua, a un depósito de reacción que contenía 1000 mL de agua.

La suspensión resultante se filtró y lavó dos veces con 5 L de agua. A continuación, la torta del filtro se secó en un horno, y a continuación se calcinó durante 2 horas a 375°C. Se obtuvieron 124 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (5g) al catalizador y se calcinó de nuevo a 650°C durante 2 horas.

25 Se disolvió KF (11 g) en 30 mL de agua y se añadió con agitación a 75 g del catalizador preparado anteriormente. La mezcla se colocó en un horno en el que se secó con agitación ocasional a 100°C.

30 El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo y se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ durante 30 minutos, y a continuación con 100 Ncm³/min de He durante 30 minutos, todo a temperatura ambiente. A continuación, la muestra se calentó a 260°C a una velocidad de 5°C por minuto. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó a una velocidad de 5°C por minuto hasta 400°C, y se mantuvo a esta temperatura y bajo hidrógeno durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ y se pasivó en N₂/O₂, elevando el porcentaje de O₂ lentamente de 1% a 5%, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

35 Ejemplo 18 Cr/Ni (Comparativo)

Una muestra de catalizador comercial de Cromo-Níquel obtenida en AOA Maxam-Chirchiq.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 4.

Ejemplo 19 K/Cr/Ni

40 Se disolvieron 6,5 g de KF en 25 mL de agua y se añadió a 42 g de catalizador comercial de Cromo-Níquel obtenido en AOA Maxam-Chirchiq (véase el ejemplo 18) con agitación. La mezcla se secó durante toda la noche a 100°C con agitación ocasional. A continuación, el catalizador se redujo.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 4.

Ejemplo 20 K/Cr/Ni

45 Siguiendo el procedimiento del ejemplo 19, se impregnaron 50 g de catalizador de Cromo-Níquel con 15 g de KF y se redujeron.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 4.

Ejemplo 21 K/Cr/Ni

Seguendo el procedimiento del ejemplo 19, se impregnaron 50 g de catalizador de Cromo-Níquel con 3,75 g de KF y se redujeron.

5 Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 4.

Ejemplo 22 Cu/Ni/Cr/CaF₂ (Comparativo)

10 Se añadieron simultáneamente disoluciones de Ca(NO₃)₂·4H₂O [(317,7 g, 1,347 moles) disueltos en 757 mL de H₂O], y KF·2H₂O [(155,6 g, 2,7 moles) disueltos en 757 mL de H₂O] a un depósito de reacción que contenía 1419 mL de agua. Después de 30 minutos de agitación, se añadieron simultáneamente a la suspensión resultante disoluciones de Cr(NO₃)₃·9H₂O (362 g, 0,905 moles), Ni(NO₃)₂·6H₂O (309,8 g, 1,06 moles) y Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (182,5g, 0,79 moles) en 1500 mL de agua, y K₂CO₃ (508 g, 4 moles) en 1419 mL de agua.

La suspensión se filtró y lavó dos veces con 5 L de agua. La torta del filtro se secó en un horno, a continuación la torta se calcinó durante 2 horas a 375°C. Se obtuvieron 390 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (15,6 g) al catalizador y se calcinó a 650°C durante 2 horas.

15 El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo y se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ durante 30 minutos, y a continuación se purgó con 100 Ncm³/min de He durante 30 minutos, todo a temperatura ambiente. La muestra se calentó a continuación a 260°C a una velocidad de 5°C por minuto. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó a una velocidad de 5°C por minuto hasta 400°C, y se mantuvo a esta temperatura y bajo hidrógeno durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ y se pasivó en N₂/O₂, elevando el porcentaje de O₂ lentamente de 1% a 5%, mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 23 K/Cu/Ni/Cr/CaF₂

25 Se impregnaron 100 g de un catalizador preparado en el ejemplo 22 con 12 g de KF antes de la reducción, y a continuación se redujeron como se describió en el ejemplo 22.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 24 Cu/Ni/Cr (Comparativo)

30 Se añadieron disoluciones de Cr(NO₃)₃·9H₂O (362 g, 0,905 moles), Ni(NO₃)₂·6H₂O (309 g, 1,06 moles) y Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (120,93 g, 0,52 moles) en 1500 mL de agua, y K₂CO₃ (508 g, 4 moles) en 1419 mL de agua, a un depósito de reacción que contenía 1419 mL de agua. La suspensión resultante se filtró, y se lavó dos veces con 5 L de agua. La torta del filtro se secó en un horno y a continuación se calcinó durante 2 horas a 375°C. Se obtuvieron 294 g del catalizador. Se añadió grafito (M-970) (11,76) al catalizador y se calcinó de nuevo a 650°C durante 2 horas.

35 El catalizador se redujo a continuación en un bote de cuarzo. El catalizador se colocó en un tubo de cuarzo y se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ durante 30 minutos, y a continuación se purgó con 100 Ncm³/min de He durante 30 minutos, todo a temperatura ambiente. A continuación, la muestra se calentó a 260°C a una velocidad de 5°C por minuto. A 260°C, la relación He:H₂ se cambió de 100:0 a 0:100 en incrementos del 10% cada 10 minutos. A continuación, la muestra se calentó a una velocidad de 5°C por minuto hasta 400°C, y se mantuvo a esta temperatura y bajo hidrógeno durante 4 horas. Después de enfriar en un flujo de H₂, la muestra se purgó con 500 Ncm³/min de N₂ y se pasivó en N₂/O₂, elevando el porcentaje de O₂ mientras la temperatura se mantenía por debajo de 30°C.

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Ejemplo 25 K/Ni/Cu

45 Este catalizador se obtuvo de Johnson Matthey Corp., y contenía aproximadamente 5% de K, y una relación de Cu/Ni de aproximadamente 1:1.

ES 2 414 854 T3

Los datos de hidrogenación para este catalizador se suman en la tabla 3.

Conversiones de CFC-1316mxx en hexafluorobutino

Se rellenó un tubo de Inconel (diámetro externo 1,59 cm) con 4 mL de catalizador que había sido triturado y tamizado hasta un tamaño de malla 12/20.

- 5 Para activar todos los catalizadores se usó el siguiente procedimiento general. La temperatura del lecho del catalizador se elevó a 260°C y se purgó con nitrógeno (20 Ncm³/min, 3,3 x 10⁻⁷ m³/s) durante 30 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo a 10 Ncm³/min (1,7 x 10⁻⁷ m³/s) y se alimentó H₂ a 10 Ncm³/min (1,7 x 10⁻⁷ m³/s) durante 15 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó a continuación a 8 Ncm³/min (1,3 x 10⁻⁷ m³/s) y el flujo de H₂ se subió a 12 Ncm³/min (2,0 x 10⁻⁷ m³/s) durante 15 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó a continuación a 6 Ncm³/min (1,0 x 10⁻⁷ m³/s) y el flujo de H₂ se subió a 14 Ncm³/min (2,3 x 10⁻⁷ m³/s) durante 15 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó a continuación a 4 Ncm³/min (6,7 x 10⁻⁸ m³/s) y el flujo de H₂ se subió a 16 Ncm³/min (2,7 x 10⁻⁷ m³/s) durante 15 minutos. El flujo de nitrógeno se disminuyó a continuación a 2 Ncm³/min (3,3 x 10⁻⁸ m³/s) y el flujo de H₂ se subió a 18 Ncm³/min (3,0 x 10⁻⁷ m³/s) durante 15 minutos. El flujo de nitrógeno se paró a continuación y el flujo de H₂ se subió a 20 Ncm³/min (3,3 x 10⁻⁷ m³/s) durante 15 minutos. La temperatura se subió a continuación hasta 400°C y el flujo se continuó durante 120 minutos adicionales. Después de este período de activación, la temperatura del lecho de catalizador se cambió a las condiciones de reacción especificadas en las tablas siguientes.

- 20 Los datos de las tablas siguientes se obtuvieron a una relación H₂/1316mxx de 3,9 y un tiempo de contacto (calculado a 25°C) de 20 segundos. Parte del efluente del reactor se pasó a través de una serie de válvulas y se analizó por GC-MS. Los resultados de las siguientes tablas son una media de las últimas cinco inyecciones de 13-17 horas de operación en continuo en estas condiciones.

Tabla 3. Síntesis de hexafluoro-2-butino

Ejemplo	1316mxx Conv	Sel Z-1336	Sel Butino	Sel E-1336	Sel E,Z-326	Temp °C
8	38%	9%	80%	0%	5%	398
9	32%	3%	68%	1%	10%	402
10	36%	4%	66%	1%	11%	399
11	42%	10%	75%	1%	5%	401
12	45%	5%	71%	1%	8%	406
13	47%	22%	53%	2%	8%	398
14	52%	29%	36%	2%	7%	401
15	54%	12%	74%	1%	6%	400
16	25%	10%	63%	3%	7%	398
17	47%	10%	74%	1%	7%	400
22	31%	4%	65%	1%	14%	400
23	36%	4%	63%	1%	13%	401
24	26%	2%	64%	1%	17%	400
25	45%	10%	73%	1%	10%	399

Tabla 4. Síntesis de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-buteno

Ejemplo	1316mxx Conv	Sel Z-1336	Sel Butino	Sel E-1336	Sel E,Z- 1326	Temp °C	%K
18	90%	33%	2%	5%	8%	401	0%
21	99%	64%	0%	7%	6%	399	5%
19	67%	68%	1%	7%	8%	400	10%
20	40%	71%	1%	6%	10%	399	20%

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de olefinas que contienen flúor, que comprende poner en contacto un clorofluoroalqueno de la fórmula $R_f\text{CCI}=\text{CCIR}_f$, en la que cada R_f es un grupo perfluoroalquilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $i\text{-C}_4\text{F}_9$ y $t\text{-C}_4\text{F}_9$, con hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura suficiente para provocar el reemplazamiento de los sustituyentes cloro del clorofluoroalqueno con hidrógeno para producir una olefina que contiene flúor de la fórmula E- o Z- $\text{R}^1\text{CH}=\text{CHR}^2$, en la que cada uno de R^1 y R^2 son grupos perfluoroalquilo independientemente seleccionados del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $i\text{-C}_4\text{F}_9$ y $t\text{-C}_4\text{F}_9$, en el que dicho catalizador es una composición que comprende cromo, níquel y un metal alcalino seleccionado de potasio, cesio y rubidio.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador es una composición que comprende de 10% a 90% de cromo y de 90% a 10% de níquel.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho metal alcalino está en de 1 a 30 por ciento en peso.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador está sobre un soporte.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho soporte es un fluoruro de un metal, alúmina o titania.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho fluoruro de un metal es uno seleccionado de fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, fluoruro de estroncio y fluoruro de bario.
7. Un procedimiento para la preparación de alquinos que contienen flúor, que comprende poner en contacto un clorofluoroalqueno de la fórmula $\text{R}_f\text{CCI}=\text{CCIR}_f$, en la que cada R_f es un grupo perfluoroalquilo independientemente seleccionado del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $i\text{-C}_4\text{F}_9$ y $t\text{-C}_4\text{F}_9$, con hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura suficiente para provocar la eliminación de los sustituyentes cloro del clorofluoroalqueno para producir un alquino que contiene flúor de la fórmula $\text{R}^1\text{CH}\equiv\text{CHR}^2$, en la que cada uno de R^1 y R^2 son grupos perfluoroalquilo independientemente seleccionados del grupo que consiste en CF_3 , C_2F_5 , $n\text{-C}_3\text{F}_7$, $i\text{-C}_3\text{F}_7$, $n\text{-C}_4\text{F}_9$, $i\text{-C}_4\text{F}_9$ y $t\text{-C}_4\text{F}_9$, en el que dicho catalizador es una composición que comprende cobre, níquel y un metal alcalino seleccionado de potasio, cesio y rubidio.
8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la composición de catalizador además comprende cromo.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que dicho metal alcalino está presente en de 1 a aproximadamente 30 por ciento en peso.
10. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho catalizador está sobre un soporte.
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho soporte es un fluoruro de un metal, alúmina o titania.
12. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de 1:1 a 5:1.
13. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de al menos 350°C .