(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 443 024**

(51) Int. Cl.:

B01J 21/18	(2006.01)
B01J 23/58	(2006.01)
B01J 23/72	(2006.01)
B01J 23/755	(2006.01)
B01J 23/78	(2006.01)
B01J 27/12	(2006.01)
C07C 17/23	(2006.01)
B01J 23/62	(2006.01)
B01J 23/86	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2008** **E 08781141 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013** **EP 2173693**

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

(30) Prioridad:

03.07.2007 US 958190 P
27.11.2007 US 4518 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2014

(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 2 443 024 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

Información de los antecedentes

Campo de la descripción

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

Descripción de la técnica relacionada

La industria de los fluorocarburos (WO 90/08748) ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes sustitutos para los clorofluorocarburos (CFCs, del inglés clorofluorocarbons) y para los hidroclorofluorocarburos (HCFC, del inglés hydrochlorofluorocarbons) que agotan la capa de ozono que se están eliminando como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para muchas aplicaciones ha sido la comercialización de compuestos hidrofluorocarburos (HFC, del inglés hydrofluorocarbons) para su uso como refrigerantes, disolventes, agentes de extinción de incendios, agentes de soplado y propulsores. Estos nuevos compuestos, tales como los refrigerantes HFC, HFC-134a y HFC-125, que son los más usados en este momento, tienen cero potencial de agotamiento del ozono y por lo tanto no resultan afectados por la eliminación de la actual reglamentación como resultado del Protocolo de Montreal.

Además de las preocupaciones relativas al agotamiento de la capa de ozono, el calentamiento global es otra preocupación ambiental en muchas de estas aplicaciones. Por lo tanto, hay una necesidad de composiciones que cumplan con las normas de bajo potencial de agotamiento de la capa de ozono así como con bajos potenciales de calentamiento global. Se cree que algunas hidrofluorolefinas cumplen ambos objetivos. Por lo tanto hay una necesidad para procesos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluoro-olefinas que no contengan cloro y que también tengan un bajo potencial de calentamiento global.

Compendio

Lo descrito es un proceso para la preparación de olefinas que contienen flúor que comprende poner en contacto un clorofluoroalqueno con hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura suficiente como para causar la sustitución de los sustituyentes de cloro del clorofluoroalqueno con hidrógeno para producir una olefina que contiene flúor. Las composiciones de catalizador usadas para la hidrodecloración de los clorofluoroalquenos comprenden cobre metal depositado sobre un soporte y comprenden paladio depositado sobre fluoruro de calcio, envenenado con plomo.

La anterior descripción general y la siguiente descripción detallada son ejemplares y solamente explicativas y no son restrictivas de la invención, tal como se define en las reivindicaciones anexas.

Descripción detallada

Lo descrito es un proceso para la preparación de olefinas que contienen flúor que comprende poner en contacto un clorofluoroalqueno con hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura suficiente como para causar la sustitución de los sustituyentes de cloro del clorofluoroalqueno con hidrógeno para producir una olefina que contiene flúor según la Reivindicación 1. Las composiciones de catalizador usadas para la hidrodecloración de los clorofluoroalquenos comprenden cobre metal depositado sobre un soporte, y comprenden paladio depositado sobre fluoruro de calcio, envenenado con plomo.

Antes de abordar los detalles de las realizaciones que se describen a continuación, se definen o aclaran algunos términos.

Como se usa en esta memoria, el término clorofluoroalqueno se refiere a los compuestos de la fórmula $R_fCCl{=}CClR_f$ en donde cada R_f es un grupo perfluoroalquilo seleccionado independientemente 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, y en donde uno de los grupos R_f puede ser F. Como se usa en esta memoria, los referidos clorofluoroalquenos pueden ser bien el E-estereoisómero, el Z-estereoisómero, o cualquier mezcla de los mismos.

Como se usa en esta memoria, el término olefina que contiene flúor se refiere a compuestos de fórmula E- o Z-$R^1CH{=}CHR^2$, en donde cada uno de R^1 y R^2 son, grupos perfluoroalquilo seleccionados independientemente 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, y en donde R^2 puede ser F.

Como se usa en esta memoria, una aleación es un metal que es una combinación de dos o más elementos, al menos uno de los cuales es un metal.

En una realización, el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador.

En la técnica se conocen catalizadores de hidrogenación que contienen cobre, níquel, cromo, paladio y rutenio. Se pueden preparar bien por métodos de precipitación o por métodos de impregnación como los generalmente descritos por Satterfield en las páginas 87-112 en Heterogeneous Catalysis en Industrial Practice, 2ª edición (McGraw-Hill, Nueva York, 1991).

En una realización, el catalizador para el proceso se selecciona del grupo que consiste en cobre sobre carbono, cobre sobre fluoruro de calcio, paladio sobre sulfato de bario, paladio/cloruro de bario sobre alúmina, catalizador de Lindlar (paladio sobre $CaCO_3$, envenenado con plomo), paladio sobre fluoruro de calcio envenenado con plomo, cobre y níquel sobre carbono, níquel sobre carbono, níquel sobre fluoruro de calcio, cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio y aleaciones de cobre y níquel no soportadas.

En otra realización, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en cobre sobre carbono, cobre sobre fluoruro de calcio, cobre y níquel sobre carbono, níquel sobre carbono, cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio y aleaciones de cobre y níquel no soportadas. En una realización, la cantidad de cobre sobre soporte de carbono o de fluoruro de calcio es de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 25% en peso. El soporte de carbono puede ser carbono lavado con ácido.

En una realización, el catalizador de paladio sobre sulfato de bario puede contener de aproximadamente 0,05% a 10% en peso de paladio. En una realización, el cobre y níquel sobre carbono puede contener de aproximadamente 1% a aproximadamente 25% en peso de cobre y níquel combinados sobre el soporte de carbono. El soporte de carbono puede ser cualquiera de los soportes de carbono como los descritos anteriormente en esta memoria para otros catalizadores. La relación en peso de cobre a níquel en el catalizador de cobre y níquel soportados sobre carbono puede variar de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2.

En una realización, el catalizador de paladio/cloruro de bario sobre alúmina puede contener de aproximadamente 1% a aproximadamente 25% en peso de cloruro de bario y de aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10% en peso de paladio en relación al peso total de la composición del catalizador. La preparación de un catalizador de paladio/cloruro de bario sobre alúmina se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.243.103, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia.

En una realización, el catalizador de paladio sobre fluoruro de calcio envenenado con plomo puede contener de aproximadamente 0,02% a aproximadamente 5% en peso de paladio. En una realización, en la preparación del catalizador de paladio sobre fluoruro de calcio envenenado con plomo, la relación de acetato de plomo en la disolución a paladio sobre el soporte es de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 2:1.

En una realización, la relación molar de cobre:níquel:óxido de cromo en el catalizador de cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio es de aproximadamente 0 a aproximadamente 1 para el cobre, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0 para el níquel, y de aproximadamente 0 a aproximadamente 2 para el cromo. En una realización, la relación molar de cobre:níquel:cromo en el catalizador de cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio es 1,0:1,0:1,0. En otra realización, la relación molar es 1,0:2,0:1,0. En otra realización, la relación molar es 1,0:2,0:0,25. En otra realización, la relación molar es 0,5:3,0:0,5. En otra realización, la relación molar es 0,5:0,5:2,0. En otra realización, la relación molar es 0:3,0:1,0. En otra realización, la relación molar es 1:3,0:0. En una realización, la relación en peso del total del material de catalizador a material de soporte puede ser de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1. En el Documento de Patente de los EE.UU. de número 2.900.423 se describe un método de preparación del catalizador de cobre/níquel/cromo, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia.

En una realización, las aleaciones de cobre y níquel no soportadas incluyen las descritas por Boudart en Journal of Catalysis, 81, 204-13, 1983, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia. En una realización, la relación molar de Cu:Ni en los catalizadores puede variar de aproximadamente 1:99 a aproximadamente 99:1. En otra realización, la relación molar de Cu:Ni es de aproximadamente 1:1.

En una realización, el tiempo de contacto para el proceso varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 120 segundos.

En una realización, la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 7,5:1. En otra realización, la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. En otra realización, la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de aproximadamente 5:1 aproximadamente 10:1.

En una realización, el proceso para la preparación de olefinas que contienen flúor comprende hacer reaccionar un clorofluoroalqueno con hidrógeno en un recipiente de reacción construido de un material de aleación resistente a los ácidos. Tales materiales de aleación resistentes a los ácidos incluyen aceros inoxidables, aleaciones de alto contenido en níquel, tales como Monel, Hastelloy, e Inconel. En una realización, la reacción tiene lugar en la fase vapor.

En una realización, la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso puede ser una temperatura suficiente como para causar la sustitución de los sustituyentes de cloro con hidrógeno. En otra realización, el proceso se realiza a una temperatura de desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 450 °C.

En algunas realizaciones, la presión para la reacción de hidrodecloración no es crítica. En otras realizaciones, el proceso se realiza a presión atmosférica o autógena. Se pueden proporcionar los medios para el venteo de la sobrepresión de cloruro de hidrógeno formado en la reacción y pueden ofrecer una ventaja al minimizar la formación de productos secundarios.

Productos adicionales de la reacción pueden incluir productos intermedios parcialmente hidrodeclorados; compuestos hidrogenados saturados; varios compuestos saturados o intermedios parcialmente clorados; y cloruro de hidrógeno (HCl). Por ejemplo, en donde 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-hexafluorobuteno (HFC-356mff), pentafluorobutano (HFC-1345, diversos 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-1326mxz), y 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butino (HFB).

En ciertas realizaciones, la presente descripción proporciona una composición de catalizador para la hidrodecloración de clorofluoroalquenos que comprende cobre metal depositado sobre un soporte.

En una realización, la composición de catalizador para la hidrodecloración de clorofluoroalquenos comprende cobre metal depositado sobre un soporte que comprende carbono lavado con ácido o fluoruro de calcio.

En una realización, la composición de catalizador para la hidrodecloración de clorofluoroalquenos comprende cobre metal depositado sobre un soporte en donde dicho cobre metal comprende aproximadamente 5% a 25% en peso de la composición del catalizador.

Como se usa en esta memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, están destinados a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, 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 mencionados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un término inclusivo o y no a un término exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por uno cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y ambos A y B son verdaderos (o están presentes).

Además, el uso de "uno" o "una" se emplea para describir los elementos y componentes descritos en esta memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse para incluir una o al menos una, y el singular incluye también al plural a menos de que sea obvio que se trata de otra manera.

Los números de Grupo correspondientes a las columnas de la Tabla Periódica de los elementos usan la convención de "New Notation" como se ve en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81ª edición (2000-2001).

Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describirán adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

En los ejemplos se pueden usar las siguientes abreviaturas o códigos:

TC = tiempo de contacto

t-1336 = *E*-1336mzz = *E*-$CF_3CH{=}CHCF_3$

c-1336 = *Z*-1336mzz = *Z*-$CF_3CH{=}CHCF_3$

356mff = $CF_3CH_2CH_2CF_3$

1345 = $C_4H_3F_5$

346mdf = $CF_3CHClCH_2CF_3$

1326 = E- y/o Z-$CF_3CH{=}CClCF_3$

t-1326mxz = Z-1326mxz = Z-$CF_3CH{=}CClCF_3$

c-1326mxz = E-1326 mxz = E-$CF_3CH{=}CClCF_3$

1316mxx = E/Z-$CF_3CCl{=}CClCF_3$

t-1316mxx = E-1316mxx = E-$CF_3CCl{=}CClCF_3$

c-1316mxx = Z-1316mxx = Z-$CF_3CCl{=}CClCF_3$

171-14mccxx = E/Z-$CF_3CF_2CF_2CCl{=}CClCF_2CF_2CF_3$

173-14mcczz = E/Z-$CF_3CF_2CF_2CH{=}CHCF_2CF_2CF_3$

t-172-14 = E-$CF_3CF_2CF_2CCl{=}CHCF_2CF_2CF_3$

c-172-14 = Z-$CF_3CF_2CF_2CCl{=}CHCF_2CF_2CF_3$

HFB = $CF_3C{\equiv}CCF_3$

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre un catalizador de Cu sobre carbono.

Se llenó un tubo de Inconel® (Diámetro exterior, d.e., 1,59 cm (5/8 de pulgada)) con 13 cc (5,3 g) de Cu al 25% sobre carbono lavado con ácido (malla 18-30). La temperatura del reactor se elevó a 100 °C durante 30 minutos bajo flujo de N_2 (30 ccsm -centímetro cúbico estándar por minuto-, 5,0 x 10^{-7} m^3/s). La temperatura se aumentó después a 250 °C bajo flujo de H_2 durante una hora. La temperatura y los flujos se cambiaron como se describe en los experimentos en la Tabla 1, de abajo, y el efluente del reactor se analizó mediante CG-EM (Cromatografía de Gases con Espectrometría de Masas) para proporcionar el siguiente porcentaje molar de los productos.

Tabla 1

Temp °C	TC (s)	Relación Molar H_2/1316	Concentración de efluentes del reactor (% molar)						
			t-1336	356mff	1345	c-1336	346mdf	1316mxx	1326
310	74	5,2:1	12	0	0	5	0	0	81
310	120	2,9:1	40	3	4	9	2	0	42
310	120	3,0:1	40	4	4	9	2	0	40
310	121	2,9:1	36	2	2	8	2	0	50
311	125	2,7:1	28	0	0	6	0	0	65
339	74	5,1:1	36	2	2	10	2	0	47
340	97	3,4:1	48	3	5	12	0	0	33
340	100	3,4:1	46	3	3	11	2	0	36
340	68	5,3:1	40	2	4	12	2	0	40
340	73	4,8:1	29	1	2	11	0	0	57
340	123	2,4:1	52	3	3	11	0	0	30
340	71	5,4:1	39	2	4	11	2	0	42
340	118	2,6:1	52	3	5	11	0	0	27

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Pd/$BaCl_2$/Al_2O_3.

Se lleno un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10”) L x 1,27 cm (1/2”) d.e. x 0,09 cm (0,034”) espesor de pared con 11 cc de catalizador. El catalizador se acondicionó a 150 °C durante 65 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). Después, se elevó la temperatura a 300 °C durante 2 horas en el mismo caudal. La hidrodecloración del 1316mxx se estudió a temperaturas de 240-400 °C como se indica en la Tabla 2. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las siguientes concentraciones molares.

Tabla 2

Temp °C	TC (s)	Relación molar H_2/1316 mxx	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
			t-1336	1345	356mff	c-1336	t-1326 mxz	c-1326 mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
240	30	1:1	11,96	0,65	7,58	1,14	19,41	0,62	49,70	1,82
240	30	1:1	11,39	0,57	7,81	1,13	20,35	0,64	49,21	1,79
300	10	2:1	23,55	3,38	13,30	1,39	27,14	0,27	15,98	0,26
300	10	2:1	22,31	2,55	14,59	1,35	27,50	0,32	17,76	0,37
325	30	1:1	26,95	0,30	3,14	3,80	19,77	0,99	38,91	3,06
325	30	1:1	24,08	0,30	2,63	4,92	18,51	1,00	42,39	3,31
350	30	1:1	23,51	1,72	6,66	7,15	22,53	0,80	29,95	2,17
400	30	1:1	17,66	1,43	2,40	1,19	15,65	1,01	47,46	7,84

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Pd/$BaSO_4$.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10”) L x 1,27 cm (1/2”) d.e. x 0,09 cm (0,034”) espesor de pared con 11 cc (19,36 g) del catalizador. El catalizador se acondicionó a 300 °C durante 2 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La hidrodecloración del 1316mxx se estudió a 100-200 °C como se indica en la Tabla 3, de abajo. La relación molar de hidrógeno a 1316mxx fue de 1:1. El tiempo de contacto para todos los ensayos en la Tabla 3 fue de 60 segundos. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las siguientes concentraciones molares.

Tabla 3

Temp °C	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
	t-1336	356mff	c-1336	t-1326 mxz	346mdf	c-1326 mxz	t-1316mxx	c-1316mxx
200	10,64	13,35	0,45	31,66	10,91	0,90	29,81	0,54
200	10.25	13,40	0,44	30,56	10,16	0,99	31,85	0,61

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Lindlar.

Se formaron gránulos del catalizador de Lindlar (de Strem Chemicals, Inc., Newburyport, MA, EE.UU) y se tamizaron con malla 12/20. Se cargaron 25 g del catalizador en un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10”) L x 1,27 cm (1/2”) d.e. x 0,09 cm (0,034”) espesor de pared. El catalizador se acondicionó a 300 °C durante 2 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). Se estudió la hidrodecloración de 1316mxx a 200-250 °C. La relación molar de hidrógeno:1316 fue de 2:1 y el tiempo de contacto fue de 45 segundos para todos los ensayos en la Tabla 4. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las siguientes concentraciones molares.

Tabla 4

Temp °C	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
	t-1336	356mff	c-1336	t-1326mxz	346mdf	c-1326mxz	t-1316mxx	c-1316mxx
200	6,17	7,64	19,74	25,59	0,28	0,29	38,00	1,20
200	3,39	4,04	14,07	20,34	0,29	0,53	53,90	2,31
250	2,33	1,03	49,75	7,70	0,00	0,66	33,03	2,82

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Cu sobre carbono.

En un vaso de precipitados Pyrex de 400 ml se preparó una disolución de 10,73 g de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ en 65 ml de HCl al 10% en agua desionizada. Se añadieron a la disolución 46,0 g de carbono lavado con ácido (Malla 1,0/30). La suspensión en bruto se dejó reposar a temperatura ambiente durante 1 hora con agitación ocasional. Después, la mezcla se secó a 110-120 °C bajo aire durante la noche. Después de esto se transfirió el catalizador a un tubo de cuarzo que se purgó con 500 ccsm (8,3 x 10^{-6} m^3/s) de N_2 a 25 °C durante 15 minutos, y luego con 100 ccsm de He y de H_2 durante 15 minutos. Después se calentó el catalizador a 5 °C/min a 500 °C durante 6 horas en He/H_2. El procedimiento dio 48,52 g de catalizador.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10") L x 1,27 cm (1/2") d.e. x 0,09 cm (0,034") espesor de pared con 11 cc (4,73 g) de catalizador de Cu al 8 % sobre carbono lavado con ácido. El catalizador se acondicionó a 150 °C durante 16 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La temperatura se elevó a 350 °C durante 2 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La hidrodecloración del 1316mxx se estudió a temperaturas que variaban de aproximadamente 300 a 400 °C como se indica en la Tabla 5, de abajo. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las siguientes concentraciones molares.

Tabla 5

Temp °C	Concentración de efluentes del reactor (% molar)									
	TC (s)	Relación molar H_2/1316	t-1336	1345	356mff	c-1336	t-1326 mxz	c-1326 mxz	t-1316 mxx	t-1316 mxx
300	30	4:1	0,58	0,0	0,40	0,09	31,47	1,65	34,41	29,85
300	60	4:1	1,65	0,0	1,18	0,12	73,93	4,16	5,16	11,72
340	60	4:1	27,34	0,06	0,90	1,38	66,35	2,87	0,0	0,0
340	75	5:1	56,81	1,18	3,42	3,25	32,00	1,14	0,0	0,0
325	75	5:1	35,80	0,66	2,62	2,63	53,64	2,05	0,0	0,0
360	75	5:1	68,83	2,54	5,14	3,21	17,76	0,63	0,0	0,0
360	75	5:1	66,08	2,63	5,27	3,39	19,91	0,68	0,0	0,0
400	75	5:1	65,00	9,13	17,40	2,10	0,48	0,00	0,0	0,0
400	50	5:1	69,78	5,93	8,94	4,39	7,07	0,08	0,0	0,0

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Cu sobre fluoruro de calcio.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10") L x 1,27 cm (1/2") d.e. x 0,09 cm (0,034") espesor de pared con 10,5 cc (12,22 g) de un catalizador de Cu al 8 % sobre CaF_2. El catalizador se acondicionó a 300 °C durante 18 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La hidrodecloración del 1316mxx se estudió a un intervalo de temperaturas de 250-450 °C como se indica en la Tabla 6, de abajo. El tiempo de contacto fue de 45 segundos y la relación molar de hidrógeno:1316 fue de 5:1 para todos los ensayos en la Tabla 6. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las siguientes concentraciones molares.

Tabla 6

Temp °C	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
	HFB	t-1336	356mff	c-1336	t-1326mxz	c-1326mxz	t-1316mxx	c-1316mxx
250	0,32	0,21	0,43	0,68	0,72	0,12	87,73	9,21
250	0,27	0,21	0,38	0,59	0,71	0,12	87,65	9,49
300	0,86	0,14	0,24	0,28	0,92	0,19	87,01	9,66
300	0,95	0,16	0,31	0,15	1,04	0,21	87,14	9,48
400	8,04	0,16	0,22	0,11	1,77	0,42	75,64	12,98
450	3,36	0,13	0,19	0,09	1,93	0,48	58,16	35,07

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336 sobre catalizador de Cu/Ni sobre carbono.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 38,1 cm (15") L x 2,54 cm (1") d.e. x 0,19 cm (0,074") espesor de pared con 23 cc (8,7 g) de catalizador de Cu al 1%/Ni al 1% sobre carbono. El catalizador se acondicionó con 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s) de flujo de hidrógeno según el siguiente protocolo: 1 hora a 50 °C, seguido por 1 hora a 100 °C, seguido por 1 hora a 150 °C, seguido por 1 hora a 200 °C, seguido por 1 hora a 250 °C, seguido por 2 horas a 300 °C, seguido por unas 16 horas finales a 200 °C.

Se estudió la hidrodecloración del 1316mxx en un intervalo de temperatura de 200-375 °C. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 7.

Tabla 7

Temp °C	TC (s)	Relación molar H_2/1316	Concentración de efluentes del reactor (% molar)					
			t-1336	c-1336	t-1326mxz	c-1326mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
200	75	5:1	0,14	0,47	40,50	1,24	51,34	5,38
300	75	5:1	7,10	0,61	87,28	3,91	0,08	0,12
300	75	7,5:1	34,31	4,04	58,68	1,64	0,00	0,00
350	30	7,5:1	60,33	6,51	29,96	0,47	0,00	0,00
375	30	7,5:1	75,71	6,98	8,41	0,05	0,00	0,00

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Ni sobre carbono.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 38,1 cm (15") L x 2,54 cm (1") d.e. x 0,19 cm (0,074") espesor de pared con 23 cc (10,58 g) de catalizador de Ni al 8% sobre carbono. El catalizador se acondicionó con 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s) de flujo de hidrógeno según el siguiente protocolo: 1 hora a 50 °C, seguido por 1 hora a 100 °C, seguido por 1 hora a 150 °C, seguido por 1 hora a 200 °C, seguido por 1 hora a 250 °C, seguido por 2 horas a 300 °C, y finalmente seguido por 16 horas a 250 °C.

Se estudió la hidrodecloración del 1316mxx a un intervalo de temperatura de 250-375 °C. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8

Temp °C	TC (s)	Relación molar H_2/1316	Concentración de efluentes del reactor (% molar)								
			HFB	t-1336	1345	356mff	c-1336	t-1326 mxz	c-1326 mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
250	30	7,5:1	0,00	0,30	0,0	0,08	1,53	12,01	0,65	73,11	11,75
275	30	7,5:1	0,04	0,51	0,04	0,12	3,13	17,14	0,90	54,74	22,59
300	30	7,5:1	0,13	1,24	0,08	0,19	5,65	27,44	1,32	36,19	26,62
325	30	7,5:1	0,39	3,71	0,15	0,28	8,84	44,78	2,13	20,05	18,01
350	30	7,5:1	1,04	12,05	0,30	0,48	11,69	58,59	2,68	5,70	5,12
375	30	7,5:1	0,74	30,63	0,62	1,12	11,84	47,46	1,78	1,00	0,86
375	75	7,5:1	0,04	61,30	1,29	3,06	6,97	21,86	0,39	0,00	0,00
375	75	4:1	0,19	49,61	0,59	1,17	8,05	34,63	1,02	0,13	0,12

Ejemplo 9

El Ejemplo 9 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre catalizador de Ni sobre fluoruro de calcio.

En un vaso de precipitados Pyrex de 400 ml se preparó una disolución de 5,698 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 25 ml de agua desionizada. Se añadieron a la disolución 21,76 g de CaF_2 (Malla 12/30, sinterizado). Se añadieron a la disolución 46,0 g de carbono lavado con ácido (Malla 10/30). La mezcla se colocó sobre una plancha caliente y se secó hasta un sólido húmedo a 150-160 °C bajo aire durante la noche. Después el catalizador se colocó en un tubo de cuarzo que se purgó con 500 ccsm (8,3 x 10^{-6} m^3/s) de N_2 a 25 °C durante 30 minutos, luego con 100 ccsm de He y de H_2 durante 15 minutos. Después se calentó el catalizador a 0,5 °C/min a 350 °C durante 12 horas en He/H_2.

Después de enfriar en He/H_2, se pasivó la muestra en O_2 al 2 %. N_2 a temperatura ambiente durante 30 min. Se obtuvieron 22,728 g del catalizador.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 38,1 cm (15") L x 2,54 cm (1") d.e. x 0,19 cm (0,074") espesor de pared con 23 cc (15,24 g) de catalizador de Ni al 5% sobre CaF_2. El catalizador se acondicionó con 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s) de flujo de hidrógeno. según el siguiente protocolo: 1 hora a 50 °C, seguido por 1 hora a 100 °C, seguido por 1 hora a 150 °C, seguido por 1 hora a 200 °C, y finalmente seguido por 16 horas a 250 °C.

Se estudió la hidrodecloración del 1316mxx a un intervalo de temperatura de 250-450 °C y los productos indicados en la Tabla 9, de abajo. El tiempo de contacto fue de 75 segundos en todos los casos. La relación de hidrógeno a 1316mxx fue de 5:1 en todos los casos. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9

Temp °C	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
	t-1336	1345	356mff	c-1336	t-1326mxz	c-1326mxz	t-1316mxx	c-1316mxx
250	0,09	0,23	0,64	2,45	1,08	0,19	84,59	9,49
400	7,52	1,42	1,93	29,96	3,37	0,54	31,20	13,76
450	12,37	1,40	3,54	35,69	3,07	0,41	14,26	12,00
450	2,49	0,34	0,81	12,95	1,97	0,40	39,60	33,21

Ejemplo 10

El Ejemplo: 10 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre un catalizador de Cu/Ni/Cr sobre fluoruro de calcio.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10") L x 1,27 cm (1/2") d.e. x 0,09 cm (0,034") espesor de pared con 11 cc de catalizador de $Cu/Ni/Cr/CaF_2$ (con relación molar de los metales 1:1:1) obtenido por el proceso descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de número US2900423. Este catalizador se analizó por Fluorescencia de Rayos-X y se encontró que contenía (% en moles) 61,0% de F, 13,5% de Ca, 9,4 % de Cr, 6,9 % de Ni y 6,1% de Cu y 3,0% de K. El catalizador se acondicionó a 250 °C durante 90 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La temperatura se elevó a 400 °C durante 2 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La hidrodecloración de 1316mxx se estudió a un intervalo de temperatura de 350-450 °C, tal como se indica por los resultados en la Tabla 10, de abajo. Para todos los ensayos en la Tabla 10, la relación de hidrógeno:1316 fue de 2:1. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 10.

Tabla 10

Temp °C	TC (s)	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
		HFB	t-1336	356mff	c-1336	t-1326mxz	c-1326mxz	t-1316mxx	c-1316mxx
350	15	22,9	0,4	0,0	1,8	3,7	0,3	61,9	6,7
400	15	29,5	0,7	0,0	3,2	2,8	0,3	53,4	6,8
450	15	30,5	0,6	0,4	0,8	2,2	0,4	41,2	14,8
400	30	40,5	0,9	0,7	2,3	5,0	0,6	35,1	6,8
400	45	43,3	1,1	0,6	2,7	6,0	0,7	30,1	6,1
450	45	53,1	4,5	0,4	10,7	6,1	0,5	8,5	3,9

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 demuestra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre un catalizador de Cu/Ni/Cr sobre fluoruro de calcio.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 25,4 cm (10") L x 1,27 cm (1/2") d.e. x 0,09 cm (0,034") espesor de pared con 11 cc de catalizador de $Cu/Ni/Cr/CaF_2$ (con relación molar de los metales 1:1:1) obtenido por el proceso descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de número US2900423. El catalizador se acondicionó a 400 °C durante 2 horas en flujo de hidrógeno de 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s). La hidrodecloración del 1316mxx se estudió a un intervalo

de temperatura de 350-450 °C. Los productos de reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 11, de abajo.

Tabla 11

Temp °C	TC (s)	Relación molar H_2/1316	Concentración de efluentes del reactor (% molar)							
			HFB	t-1336	c-1336	1345	t-1326 mxz	c-1326 mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
350	30	2:1	16,91	2,77	22,22	6,90	16,96	2,25	19,55	1,60
375	30	2:1	27,69	2,81	24,73	5,66	13,25	1,08	13,64	1,05
375	45	2:1	29,86	2,22	22,32	2,94	12,85	0,98	19,42	1,86
375	45	4:1	23,30	5,68	38,11	2,25	16,84	0,85	6,68	0,70
375	45	6:1	4,51	1,69	47,19	2,4	6,89	0,42	26,09	3,16

Ejemplo 12

El Ejemplo 12 demuestra la preparación de un catalizador de cobre/níquel no soportado.

Se disolvieron 115 g (0,48 moles) de $Cu(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$ en 250 ml de agua. Se disolvieron 145,5 g (0,5 moles) de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 250 ml de H_2O mezclada con la disolución de cobre, y luego se añadieron a 174 g (2,2 g) de NH_4HCO_3 disueltos en 2 L de H_2O. La suspensión resultante se agitó durante 1 hora, se dejó reposar durante 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 otra vez. Los carbonatos mezclados se secaron a vacío a 90 °C durante 24 horas. Después, se molieron y se calcinaron en aire a 400 ºC durante 2 horas, luego se volvieron a moler, se colocaron en el horno y se redujeron en un régimen como el que sigue. La temperatura se aumentó desde la temperatura ambiente a 260 °C en He. La concentración de H_2 se aumentó a H_2 puro en 4 horas, después de lo cual se aumentó la temperatura a 350 °C y se llevó a cabo la reducción durante 16 horas. Las muestras se pasivaron por enfriamiento a temperatura ambiente en flujo de He, aumentando poco a poco la concentración de O_2 en la corriente de He durante 2 h. Se obtuvieron 46 gramos de polvo negro. El polvo se compactó y se granuló a un tamaño de malla 12-20.

Ejemplo 13

El Ejemplo 13 ilustra la conversión de CFC-1316mxx a HFC-1336mzz sobre el catalizador del Ejemplo 12.

Se llenó un reactor de Hastelloy de 38,1 cm (15”) L x 2,54 cm (1”) d.e. x 0,19 cm (0,074”) espesor de pared con 10 cc (25 g) de catalizador de Cu/Ni. El catalizador se acondicionó a 50 ccsm (8,3 x 10^{-7} m^3/s) de flujo de hidrógeno a 350 °C. Se estudió la hidrodecloración del 1316mxx a un intervalo de temperatura de 250-325 °C y los productos indicados en la Tabla, de abajo. El tiempo de contacto fue de 15-60 segundos. La relación de hidrógeno a 1316mxx fue de 5:1 ó 7:1. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 12.

Tabla 12

Relación H_2/1316	Tiempo de Contacto, s	Temp °C	t-1336	1345	356mff	c-1336	t-1326 mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
5:1	30	250	0,09	0,47	0,15	5,7	1,4	54,75	35,98
5:1	30	300	0,54	1,28	0,49	21,56	3,41	44,24	24,98
5:1	30	325	1,04	2,13	2,13	33	4,04	36,39	17,41
7:1	30	325	1	2,23	0,65	39,2	3,18	32,46	17,36
5:1	45	325	0,88	1,54	0,51	34,28	3,66	35,2	20,39
5:1	60	325	1	1,96	062	42,78	4,46	30,27	15,24
5:1	15	325	0,5	0,8	0,27	24,26	1,41	43	28,14

Ejemplo 14

El Ejemplo 14 ilustra la conversión de 4,5-dicloroperfluoro-4-octeno (CFC-171-14mccx) a 4,5-dihidroperfluoro-4-octeno (173-14mccz) sobre catalizador de Cu:Ni:Cr (0,5:0,48:0,02).

Se llenó un tubo de Inconel® (1,59 cm (5/8 de pulgada) de d.e.) con 11 cc de catalizador de Cu:Ni:Cr (Malla 12-20). El catalizador se activó a 350 °C durante 2 horas bajo flujo de H_2. El 4,5-dicloroperfluoro-4-octeno se evaporó a 200 °C, y se alimentó al reactor de un caudal de 1 mL/hora. La reacción se llevó a cabo a 300 °C. La Tabla 13 de abajo muestra el tiempo de contacto y la relación de hidrógeno a 171-14, y la composición del efluente del reactor analizada por CG-EM para proporcionar los siguientes porcentajes molares de los productos.

Tabla 13

Temp °C	Tiempo de contacto (s)	Relación molar H_2:171-14	c-173-14	t-172-14	c-172-14	t-171-14
300	30	10:1	53,1	5,2	7,7	22,6

Ejemplo 15

En un vaso de precipitados de Teflón de 400 ml, se preparó una disolución de 3,33 g de $PdCl_2$ (60% de Pd) en 100 ml de HCl al 10%/H_2O. Se añadieron al vaso de precipitados 98 g de CaF_2. Se dejó reposar la suspensión a temperatura ambiente durante 1 hora con agitación ocasional y luego se secó a 110 °C con agitación ocasional. El sólido seco se molió a un polvo y el polvo se redujo a 300 °C en un flujo de He-H_2 durante 8 horas. La composición inicial del gas para la reducción es del 10% de H_2, aumentando hasta el 100% durante 4 horas. Después se disolvieron 2,45 g de acetato de plomo en 100 ml de agua. Al vaso de precipitados con la disolución de acetato de plomo se añadieron 99,3 g de Pd al 2%/CaF_2. La suspensión se agitó a 50 °C durante 2 horas. Se recogió el sólido sobre papel de filtro y se secó a 110 °C durante 16 horas. El catalizador se compactó y se granuló a un tamaño de Malla 12-20.

Ejemplo 16

Se llenó un reactor de Hastelloy 38,1 cm (15") L x 2,54 cm (1") d.e. x 0,19 cm (0,074") espesor de pared con 5 cc del catalizador del Ejemplo 15. El catalizador se acondicionó a 50 ccsm ($8,3 \times 10^{-7}$ m^3/s) de flujo de hidrógeno a 250 °C. Se estudió la hidrodecloración del 1316mxx en un intervalo de temperatura de 200-300 °C y los productos indicados en la Tabla 14, de abajo. El tiempo de contacto fue de 2,5 a 30 segundos. La relación de hidrógeno a 1316mxx fue de 2:1 a 6,3:1 como se indica. Los productos de la reacción se analizaron por CG-EM para dar las concentraciones molares que se recogen en la Tabla 14.

Tabla 14

	Tiempo de contacto, s	Temp °C							
Relación H_2/1316			t-1336	356mff	c-1336	t-1326 mxz	346mdf	t-1316 mxx	c-1316 mxx
2:1	30	200	4,78	9,26	13,22	11,46	2,32	37,35	16,17
2:1	30	250	14,96	16,21	17,97	25,4	3,21	17,22	2,65
2:1	4	250	2,66	2,85	13,03	8,91	1,14	41,28	23,37
4:1	2,5	250	2,79	3,59	13,52	8,96	1,42	40,54	22,56
6,3:1	2,5	200	2,92	5,65	12,57	12,83	1,73	47,16	13,65
6,3:1	2,5	250	6,68	8,11	23,58	21,26	1,32	31,64	5,39

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de olefinas que contienen flúor que comprende poner en contacto un clorofluoroalqueno de fórmula $R_fCCl=CClR_f$, en donde cada R_f es un grupo perfluoroalquilo seleccionado independientemente 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, y en donde uno de los grupos R_f puede ser F, con hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura suficiente como para causar la sustitución de los sustituyentes de cloro del clorofluoroalqueno con hidrógeno para producir una olefina que contiene flúor.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador se selecciona del grupo que consiste en cobre sobre carbono, cobre sobre fluoruro de calcio, paladio sobre sulfato de bario, paladio/cloruro de bario sobre alúmina, catalizador de Lindlar (paladio sobre $CaCO_3$, envenenado con plomo), paladio sobre fluoruro de calcio envenenado con plomo, cobre y níquel sobre carbono, níquel sobre carbono, níquel sobre fluoruro de calcio, cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio y aleaciones de cobre y níquel no soportadas.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el dicho catalizador se selecciona del grupo que consiste en cobre sobre carbono, cobre sobre fluoruro de calcio, cobre y níquel sobre carbono, níquel sobre carbono, cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio y aleaciones de cobre y níquel no soportadas.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde cada R_f es CF_3.

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde cada R_f es n-C_3F_7.

6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la olefina que contiene flúor tiene la fórmula E- o Z-$R^1CH=CHR^2$, en donde cada uno de R^1 y R^2 es un grupo de perfluoroalquilo seleccionado independientemente 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, y en donde R^2 puede ser F.

7. El proceso de la reivindicación 6, en donde cada uno de R^1 y R^2 es CF_3.

8. El proceso de la reivindicación 6, en donde cada uno de R^1 y R^2 es n-C_3F_7.

9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el proceso se realiza a una temperatura de desde 200 °C a 450 °C.

10. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de 1:1 a 10:1.

11. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación de hidrógeno a clorofluoroalqueno es de 1:1 a 7,5:1.

12. El proceso de la reivindicación 3, en donde la relación molar de cobre:níquel:cromo en el catalizador de cobre/níquel/cromo sobre fluoruro de calcio es de 0 a 1 para el cobre: de 0,5 a 3,0 para el níquel y de 0 a 2 para el cromo.

13. El proceso de la reivindicación 3, en donde la cantidad de cobre sobre carbono o fluoruro de calcio es del 1% al 25% en peso.

14. El proceso de la reivindicación 3, en donde la cantidad de cobre sobre carbono o fluoruro de calcio es del 5% al 25% en peso.

15. El proceso de la reivindicación 1, en donde el clorofluoroalqueno de fórmula $R_fCCl=CClR_f$ es de fórmula E- o Z-$CF_3CCl=CClCF_3$.

16. El proceso de la reivindicación 15, en donde el producto de olefina que contiene flúor comprende 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutino.