

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 939**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/00** (2006.01)  
**C07C 17/087** (2006.01)  
**C07C 17/20** (2006.01)  
**C07C 17/23** (2006.01)  
**C07C 17/354** (2006.01)  
**C07C 19/10** (2006.01)  
**C09K 5/04** (2006.01)  
**C07C 19/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2007 E 07796389 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2043980**

54 Título: **Procedimientos de producción de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno**

30 Prioridad:

**27.06.2006 US 816649 P**

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

**07.07.2015**

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;  
RAO, VELLIYUR NOTT MALLIKARJUNA y  
SIEVERT, ALLEN CAPRON**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 539 939 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

Procedimientos de producción de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a procedimientos que implican la producción de productos hidrocarbonados halogenados que comprenden 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.

**Antecedentes de la invención**

10 Como resultado de la eliminación gradual por el protocolo de Montreal de los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclofluorocarbonos (HCFCs) que reducen el ozono, la industria ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes sustitutos. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes de hidrofurocarbono (HFC). Los nuevos refrigerantes de hidrofurocarbono, siendo HFC-134a el más ampliamente usado en este momento, tienen cero potencial de reducción del ozono y de este modo no están afectados por la actual regulación de eliminación gradual como resultado del protocolo de Montreal. Ha sido también objeto de considerable interés la producción de otros hidrofurocarbonos para uso en aplicaciones tales como disolventes, agentes de soplado, agentes de limpieza, 15 propulsores de aerosol, medio de transferencia de calor, dieléctricos, extintores del fuego y fluidos de trabajo del ciclo de potencia.

También hay considerable interés en desarrollar nuevos refrigerantes con reducido potencial de calentamiento global para el mercado de aire acondicionado móvil.

20 J. Chem. Soc., 1953, pp. 1592-1600 describe la preparación de HFC-1225ye por reacción con 1-cloro-1,2,2,3,3,3-hexafluoropropano y polvo de cinc.

25 El HFC-1225ye, que tiene cero reducción de ozono y bajo potencial de calentamiento global, se ha identificado como refrigerante potencial. La patente de EE.UU. No. 5.396.000 describe un procedimiento para producir HFC-1225ye por deshidrofluoración de  $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$  (HFC-236ea) y hace reaccionar el HFC-1225ye con  $\text{H}_2$  para producir  $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{F}$ . El documento DE-B-12 37 084 describe la reacción de  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$  con HF para producir  $\text{CF}_3\text{CCIFCF}_2\text{Cl}$ . Se necesitan nuevos procedimientos de fabricación para la producción de HFC-1225ye.

**Sumario de la invención**

30 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar HFC-1225ye. El procedimiento comprende hacer reaccionar  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$  (CFC-215bb) con  $\text{H}_2$  en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende una cantidad catalíticamente efectiva de paladio soportado sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y sus mezclas, para producir una mezcla de productos que comprende HFC-1225ye, en la que la relación en moles de  $\text{H}_2$  a  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$  alimentados a la zona de reacción está entre 1:1 y 5:1.

La presente invención también proporciona una composición que comprende (a)  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$  y (b) HF; en la que HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$ .

35 La presente invención proporciona también una composición que comprende (a) 1,1,1,2,3-pentafluoropropano y (b) HF; en la que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

**Descripción detallada**

40 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar HFC-1225ye a partir de CFC-215bb haciendo reaccionar CFC-215bb con hidrógeno en una zona de reacción con un catalizador apropiado. El HFC-1225ye puede existir en forma de uno de dos isómeros configuracionales, E o Z. El HFC-1225ye tal como se usa aquí, se refiere a los isómeros E-HFC-1225ye (CAS reg no 5595-10-8) o Z-HFC-1225ye (CAS reg no. 5528-43-8), así como cualquier combinación o mezcla de tales isómeros.

45 El CFC-215bb se puede preparar a partir de varios materiales de partida. Por ejemplo, el  $\text{CF}_3\text{CCI}=\text{CCl}_2$  se puede convertir en CFC-215bb como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 2.466.189 y 2.437.993.

50 Los catalizadores apropiados para llevar a cabo el procedimiento de preparación de HFC-1225ye a partir de CFC-215bb según esta invención comprenden paladio y opcionalmente pueden comprender metales del Grupo VIII adicionales (por ejemplo, Pt, Ru, Rh o Ni). El paladio está soportado sobre alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio o una de sus mezclas. El material que contiene paladio usado para preparar el catalizador es preferentemente una sal de paladio (por ejemplo, cloruro de paladio). Otros metales, cuando se usan, se puede añadir al soporte durante la preparación del catalizador.

Los catalizadores metálicos soportados se pueden preparar por métodos convencionales conocidos en la técnica

tales como por impregnación del portador con una sal soluble del metal catalítico (por ejemplo, cloruro de paladio o nitrato de rodio) como se describe por Satterfield en la página 95 de Heterogenous Catalysis in Industrial Practice, segunda edición (McGraw-Hill, Nueva York, 1991). El paladio soportado sobre alúmina está disponible comercialmente. Otro procedimiento apropiado para preparar un catalizador que contiene paladio sobre alúmina fluorada se describe en la Patente de EE.UU. No. 4.873.381.

Por una cantidad catalíticamente efectiva se entiende la concentración de catalizadores sobre el soporte que es suficiente para llevar a cabo la reacción catalítica. La concentración de paladio en el soporte está típicamente en el intervalo de 0,1% a 10% en peso basado en el peso total del catalizador y el peso está preferentemente en el intervalo de 0,1% a 5% en peso basado en el peso total del catalizador. La concentración del metal del Grupo VIII adicional, cuando se usa, es 3% en peso, o menos, basado en el peso total del catalizador; pero el paladio es ordinariamente por lo menos el 50% en peso basado en el peso de los metales totales presentes en el soporte, y preferentemente por lo menos el 80% en peso basado en el peso de los metales totales presentes en el soporte.

La cantidad relativa de hidrógeno alimentada durante el contacto del CFC-215bb en una zona de reacción que contiene el catalizador que contiene paladio es de 1 mol de H<sub>2</sub> por mol de CFC-215bb a 5 moles de H<sub>2</sub> por mol de CFC-215bb, preferentemente de 1 mol de H<sub>2</sub> por mol de CFC-215bb a 4 moles de H<sub>2</sub> por mol de CFC-215bb y más preferentemente de 1,0 mol de H<sub>2</sub> por mol de CFC-215bb a 3 moles de H<sub>2</sub> por mol de CFC-215bb.

La temperatura de la zona de reacción para la hidrogenación catalítica de CFC-215bb está típicamente en el intervalo de 100°C a 400°C, y está preferentemente en el intervalo de 125°C a 350°C. El tiempo de contacto está típicamente en el intervalo de 1 a 450 segundos, y preferentemente está en el intervalo de 10 a 120 segundos. Las reacciones se llevaron a cabo típicamente a presión atmosférica o presión superior a la atmosférica.

El efluente de la zona de reacción incluye típicamente HCl, hidrógeno sin reaccionar, HF, HFC-1225ye, CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> (HFC-1234yf) y CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F (HFC-245eb), productos de mayor punto de ebullición y productos intermedios que incluyen típicamente CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>Cl (HCFC-244eb), CF<sub>3</sub>CCIFCH<sub>2</sub>F (HCFC-235bb) y CF<sub>3</sub>CF=CFCl (CFC-1215yb) y cualquier CFC-215bb no convertido.

Por medio de la selección apropiada de las condiciones de operación tales como temperatura, tiempo de contacto y de relaciones de hidrógeno a CFC-215bb, el procedimiento de la invención se puede hacer funcionar para producir predominantemente mezclas de CFC-1215yb y HFC-1225ye. El CFC-1215yb producido por el procedimiento de esta invención es un material de partida útil para la fabricación del hidrofluorocarbono saturado HFC-245eb.

Según esta invención, el HF también se puede alimentar a la zona de reacción. Son dignas de mención las realizaciones en las que dicho HF se alimenta a la zona de reacción en forma de un azeótropo o casi azeótropo que comprende HF y CFC-215bb.

Cuando se co-alimenta HF junto con hidrógeno y CFC-215bb a la zona de reacción que contiene el catalizador que contiene paladio a temperatura elevada (por ejemplo, 250°C o superior), el efluente de la zona de reacción contiene normalmente CF<sub>3</sub>CFHCF<sub>2</sub>Cl (HCFC-226ea) además de los compuestos presentes en la mezcla de productos cuando no está presente HF en la alimentación a la zona de reacción (por ejemplo CFC-1215yb). Por consiguiente, esta invención proporciona un procedimiento para la preparación de una mezcla de productos que comprende HFC-1225ye y HCFC-226ea a partir de CFC-215bb haciendo reaccionar CFC-215bb con hidrógeno en presencia de fluoruro de hidrógeno. Son dignas de mención las realizaciones en las que el HFC-226ea está presente en la mezcla de productos; y en las que el HFC-226ea se recupera de la mezcla de productos. El HCFC-226ea se puede procesar adicionalmente para producir productos que no contienen cloro. Son dignas de mención las realizaciones en las que se alimenta HF a la zona de reacción y HFC-1225ye, HCFC-226ea y CFC-1215yb están todos presentes en la mezcla de productos.

Cuando se desea la producción de HCFC-226ea, la cantidad relativa de HF alimentado a la zona de reacción es típicamente de 1 a 10 moles de HF por mol de hidrógeno alimentado a la zona de reacción y es preferentemente de 2 a 8 moles de HF por mol de hidrógeno alimentado a la zona de reacción.

Cuando se desea la producción de HCFC-226ea, la temperatura de la zona de reacción para la hidrogenación catalítica de CFC-215bb en presencia de HF está típicamente en el intervalo de 250°C a 400°C, y preferentemente está en el intervalo de 300°C a 375°C. El tiempo de contacto está típicamente en el intervalo de 1 a 450 segundos, y preferentemente está en el intervalo de 10 a 120 segundos. Las reacciones se llevaron a cabo típicamente a presión atmosférica o presión superior a la atmosférica.

Cuando se co-alimenta HF junto con hidrógeno y CFC-215bb a la zona de reacción que contiene el catalizador que contiene paladio a una temperatura de menos de 250°C, el efluente de la zona de reacción normalmente contiene HFC-245eb además de los compuestos presentes en la mezcla de productos cuando no está presente HF en la alimentación a la zona de reacción (por ejemplo CFC-1215yb). Por consiguiente, esta invención proporciona un procedimiento para la preparación de una mezcla de productos que comprende HFC-1225ye y HFC-245eb a partir de CFC-215bb por reacción de CFC-215bb con hidrógeno en presencia de fluoruro de hidrógeno. Son dignas de mención las realizaciones en las que está presente HFC-245eb en la mezcla de productos; y en las que dicho HFC-245eb se recupera de la mezcla de productos.

Cuando se desea la producción de HFC-245eb, la presencia de HF no es crítica. Si se usa, la cantidad relativa de HF alimentado a la zona de reacción es típicamente de aproximadamente 10 moles de HF por mol de hidrógeno alimentado a la zona de reacción o menos.

5 Cuando se desea la producción de HFC-245eb, la temperatura de la zona de reacción para la hidrogenación catalítica de CFC-215bb en presencia o ausencia de HF está típicamente en el intervalo de 100°C a 250°C, y está preferentemente en el intervalo de 125°C a 225°C. El tiempo de contacto está típicamente en el intervalo de 1 a 450 segundos, y preferentemente está en el intervalo de 10 a 120 segundos. Las reacciones se llevan a cabo típicamente a presión atmosférica o presión superatmosférica.

10 Por medio de la selección apropiada de las condiciones de funcionamiento tales como temperatura, tiempo de contacto y relaciones de hidrógeno a fluoruro de hidrógeno, el procedimiento se puede hacer funcionar para producir una mezcla de productos en la que los hidrocarburos halogenados comprenden predominantemente CFC-1215yb, HCFC-226ea y HFC-1225ye. Alternativamente, por medio de la selección apropiada de las condiciones de funcionamiento tales como temperatura, tiempo de contacto y relaciones de hidrógeno a fluoruro de hidrógeno, el procedimiento se puede hacer funcionar para producir una mezcla de productos en la que los hidrocarburos halogenados comprenden predominantemente de CFC-1215yb, HFC-245eb y HFC-1225ye.

15 Son dignas de mención las realizaciones en las que el HFC-1225ye es un producto deseado, y se recupera de la mezcla de productos. El HFC-1225ye presente en el efluente de la zona de reacción se puede separar de los otros componentes de la mezcla de productos y materiales de partida sin reaccionar por medios convencionales (por ejemplo, destilación). Cuando está presente HF en el efluente, esta separación también puede incluir el aislamiento de azeótropo o casi azeótropo de HFC-1225ye y HF y el procesamiento adicional para producir HFC-1225ye libre de HF mediante el uso de procedimientos similares a los descritos en la publicación de patente de EE.UU. 2006/0106263 A1.

20 También son dignas de mención las realizaciones en las que el HFC-1234yf está presente en la mezcla de productos y se recupera de la misma. Cuando el HFC-1234yf está presente en el efluente de la zona de reacción, también se puede separar de los otros componentes de la mezcla de productos y materiales de partida sin reaccionar por medios convencionales (por ejemplo, destilación). Cuando está presente HF en el efluente, esta separación también puede incluir el aislamiento de azeótropo o casi azeótropo de HFC-1234yf y HF y el procesamiento adicional para producir HFC-1234yf libre de HF usando procedimientos similares al descrito en la publicación de patente de EE.UU. 2006/0106263 A1.

25 Son dignas de mención las realizaciones en las que el HFC-245eb está presente en la mezcla de productos; y en las que dicho HFC-245eb se recupera. Cuando el HFC-245eb está presente en el efluente de la zona de reacción, también se puede separar de los otros componentes de la mezcla de productos y materiales de partida sin reaccionar por medios convencionales (por ejemplo, destilación). Cuando está presente HF en el efluente, esta separación también puede incluir el aislamiento del azeótropo o casi azeótropo de HFC-245eb y HF y el procesamiento adicional para producir HFC-245eb libre de HF mediante el uso de procedimientos similares a los descritos en la publicación de patente de EE.UU. 2006/0106263 A1. Son dignas de mención las realizaciones en las que se alimenta HF a la zona de reacción y el HFC-245eb está presente en la mezcla de productos, y en las que por lo menos una porción de HFC-245eb se recupera a partir de la mezcla de productos en forma de azeótropo que comprende HF y HFC-245eb. El azeótropo HFC-245eb/HF se puede reciclar de nuevo al reactor.

30 Son dignas de mención las realizaciones en las que el CFC-1215yb está presente en la mezcla de productos; y en las que dicho CFC-1215yb se recupera. El CFC-1215yb producido por los procedimientos anteriores se puede usar como material de partida para la fabricación del hidrofluorocarbono saturado HFC-245eb por hidrogenación (opcionalmente en presencia de HF). De este modo, la presente invención también proporciona un procedimiento para preparar HFC-245eb y HFC-1225ye, que comprende: (a) hacer reaccionar CFC-215bb con hidrógeno, 35 opcionalmente en presencia de HF, en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende una cantidad catalíticamente efectiva de paladio soportado sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y sus mezclas para producir una mezcla de productos que comprende CFC-1215yb y HFC-1225ye (en la que la relación en moles de H<sub>2</sub> a CFC-215bb alimentados a la zona de reacción está entre 1:1 y 5:1); (b) recuperar dicho CFC-1215yb; (c) hidrogenar dicho CFC-1215yb, opcionalmente 40 en presencia de HF, a HFC-245eb; y (d) recuperar HFC-245eb.

45 El HFC-1225ye producido por los procedimientos anteriores se puede usar como un material de partida para la fabricación del hidrofluorocarbono saturado HFC-245eb por hidrogenación (opcionalmente en la presencia de HF). De este modo, la presente invención proporciona también otro procedimiento para preparar HFC-245eb, que comprende: (a) hacer reaccionar CFC-215bb con hidrógeno, y opcionalmente en la presencia de HF, en una zona de 50 reacción en presencia de un catalizador que comprende una cantidad catalíticamente efectiva de paladio soportado sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y sus mezclas para producir una mezcla de productos que comprende HFC-1225ye (en la que la relación en moles de H<sub>2</sub> a CFC-215bb alimentados a la zona de reacción está entre 1:1 y 5:1); (b) recuperar dicho HFC-1225ye; y (c) hidrogenar dicho HFC-1225ye, opcionalmente en presencia de HF, a HFC-245eb.

La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), que comprende: (a) hacer reaccionar CFC-215bb con hidrógeno y fluoruro de hidrógeno en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende una cantidad catalíticamente efectiva de paladio soportado sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y sus mezclas para producir una mezcla de productos que comprende HCFC-226ea además de HFC-1225ye (en la que la relación en moles de H<sub>2</sub> a CFC-215bb alimentados a la zona de reacción está entre 1:1 y 5:1); (b) recuperar dicho HCFC-226ea; y (c) hidrogenar dicho HCFC-226ea a HFC-236ea.

En los procedimientos anteriores para preparar HFC-245eb o HFC-236ea, la etapa (a) del procedimiento se realiza bajo condiciones como se describe anteriormente para preparar HFC-1225ye a partir de CFC-215bb por reacción con hidrógeno, opcionalmente en presencia de HF.

En los procedimientos anteriores para preparar MFC-245eb o HFC-236ea, la etapa (c) del procedimiento, es decir, la reacción de HCFC-226ea, CFC-1215yb o HFC-1225ye con hidrógeno, opcionalmente en presencia de HF, se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación. Los catalizadores de hidrogenación apropiados para uso en esta invención incluyen catalizadores que comprenden por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, y platino. Dicho componente metálico catalítico está típicamente soportado sobre un soporte tal como carbono o grafito o un óxido metálico, óxido metálico fluorado, o fluoruro metálico en el que el metal portador se selecciona del grupo que consiste en magnesio, aluminio, titanio, vanadio, cromo, hierro, y lantano. Son dignos de mención los catalizadores de paladio soportado sobre carbono (véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. No. 5.523.501).

También son dignos de mención los catalizadores soportados en carbono en los que el soporte de carbono ha sido lavado con ácido y tiene un contenido de cenizas por debajo de aproximadamente 0,1% en peso. Se describen catalizadores de hidrogenación soportados sobre carbono de bajo contenido de cenizas en la patente de EE.UU. No. 5.136.113. También son dignos de mención los catalizadores que comprenden por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en paladio, platino y rodio soportados sobre alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), alúmina fluorada, o fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>) y sus mezclas.

La cantidad relativa de hidrógeno en contacto con HCFC-226ea, CFC-1215yb o HFC-1225ye, opcionalmente en presencia de HF, cuando se usa catalizador de hidrogenación es típicamente de la relación estequiométrica de hidrógeno a los materiales de partida orgánicos fluorados a 10 moles de H<sub>2</sub> por mol de los materiales de partida orgánicos fluorados. Las temperaturas de reacción apropiadas son típicamente de 100°C a 350°C, preferentemente de 125°C a 300°C. El tiempo de contacto es típicamente de 1 a 450 segundos, preferentemente de 10 a 120 segundos. Las reacciones se llevan a cabo típicamente a presión atmosférica o presión superior a la atmosférica.

El reactor, columnas de destilación, y sus conducciones de alimentación asociadas, conducciones de efluente y unidades asociadas usados en la aplicación de los procedimientos de esta invención se construirán con materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno. Los materiales típicos de construcción, bien conocidos en la técnica de fluoración, incluyen aceros inoxidables, en particular del tipo austenítico, las bien conocidas aleaciones de alto contenido en níquel, tales como Monel™, aleaciones de níquel-cobre, aleaciones basadas en níquel Hastelloy™ y, las aleaciones de níquel-cromo Inconel™ y acero revestido de cobre.

La presente invención también proporciona composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas que comprenden una cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno en combinación con un compuesto seleccionado de CFC-215bb y HFC-245eb.

En relación a los procedimientos de desarrollo para la separación de los compuestos individuales del efluente de la zona de reacción de la reacción de CFC-215bb con hidrógeno o con hidrógeno y fluoruro de hidrógeno, se observa que CFC-215bb y HFC-245eb (así como HFC-1225ye y HFC-1234yf) cada uno puede estar presente en forma de su respectivo azeótropo o casi azeótropo con HF. El HF puede venir de los productos de las reacciones de deshidrofluoración de HFC-245eb o de intermedios que contienen cinco átomos de flúor a compuestos que contienen por lo menos un flúor menos o de HF co-alimentado junto con hidrógeno a la zona de reacción.

Por cantidad efectiva se entiende una cantidad que, cuando se combina con HFC-245eb o CFC-215bb, da como resultado la formación de su respectiva mezcla azeotrópica o casi azeotrópica. Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica o casi azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en forma líquida bajo una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido en ebullición.

Para el propósito de esta discusión, la composición casi azeotrópica (también conocida comúnmente como una "composición del tipo de azeótropo") quiere decir una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, tiene características de ebullición constante o una tendencia a no fraccionarse en la ebullición o evaporación). Por lo tanto, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición de líquido original. Por lo tanto, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si cambia en absoluto, sólo cambia en un grado mínimo o insignificante. Esto va a contrastar con las composiciones no

casi azeotrópicas en las que durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia de un modo sustancial.

Adicionalmente, las composiciones casi azeotrópicas exhiben una presión de punto de rocío y presión de punto de burbuja prácticamente sin diferencia de presión. Es decir que la diferencia de la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja a una temperatura dada será un valor pequeño. En esta invención, las composiciones con una diferencia de presión del punto de rocío y presión del punto de burbuja menor o igual a 3 por ciento (basado en la presión del punto de burbuja) se considera que son casi azeotrópicas.

Por consiguiente, las características esenciales de una composición azeotrópica o casi azeotrópica son que a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición (es decir, no tiene lugar el fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición líquida azeotrópica o casi azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. De este modo, una composición azeotrópica o casi azeotrópica se pueden definir en cuanto a la relación única que existe entre los componentes o en cuanto a los intervalos de composición de los componentes o en cuanto a los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada. También se reconoce en la técnica que se pueden calcular diversas composiciones azeotrópicas (incluyendo sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, por ejemplo, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). La identificación experimental de las composiciones azeotrópicas que implican los mismos componentes se puede usar para confirmar la precisión de tales cálculos y/o para modificar los cálculos a las mismas u otras temperaturas y presiones.

Según esta invención, se proporcionan composiciones que comprenden CFC-215bb y HF en las que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el CFC-215bb. Estas incluyen composiciones que comprenden de 98,2 por ciento en moles a 78,0 por ciento en moles de HF y de 1,8 por ciento en moles a 22,0 por ciento en moles de CFC-215bb (que forman azeótropos que hierven a una temperatura entre alrededor de -20°C y alrededor de 140°C y a una presión entre 3,05 psi (21,0 kPa) y 951 psi (6.557 kPa)).

Adicionalmente, se pueden formar también composiciones casi azeotrópicas que contienen HF y CFC-215bb. Tales composiciones casi azeotrópicas existen alrededor de las composiciones azeotrópicas. Por ejemplo, una composición que comprende 98,2 por ciento en moles de HF y 1,8 por ciento en moles de CFC-215bb es una composición azeotrópica a -20°C a 3,05 psi (21,0 kPa). Las composiciones que comprenden de 99,0 por ciento en moles a 98,15 por ciento en moles de HF y de 1,0 por ciento en moles a 1,85 por ciento en moles de CFC-215bb son composiciones casi azeotrópicas. Similarmente, a 80°C y 112,2 psi (773,6 kPa), una composición que comprende 91,1 por ciento en moles de HF y 8,9 por ciento en moles de CFC-215bb es una composición azeotrópica, y las composiciones que comprenden de alrededor de 90,6 por ciento en moles a alrededor de 92,4 por ciento en moles de HF y de 9,4 por ciento en moles a 7,6 por ciento en moles de CFC-215bb son composiciones casi azeotrópicas. También, a 140°C y 951 psi (6.557 kPa), una composición que comprende 78,0 por ciento en moles de HF y 22,0 por ciento en moles de CFC-215bb es una composición azeotrópica, y las composiciones que comprenden de alrededor de 77,2 por ciento en moles a 78,4 por ciento en moles de HF y de 22,8 por ciento en moles a 21,6 por ciento en moles de CFC-215bb son composiciones casi azeotrópicas.

Se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con CFC-215bb. Estas incluyen composiciones que consisten esencialmente en de 98,2 por ciento en moles a 78,0 por ciento en moles de HF y de 1,8 por ciento en moles a 22,0 por ciento en moles de CFC-215bb (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre -20°C y 140°C y a una presión de entre 3,05 psi (21,0 kPa) y 951 psi (6.557 kPa)).

A presión atmosférica, los puntos de ebullición de fluoruro de hidrógeno y CFC-215bb son 19,5°C y -20°C, respectivamente. La relación de volatilidad relativa a 16,76 psi (111,5 kPa) y 20,0°C de HF a CFC-215bb se encontró que era casi 1,0 cuando se aproximaba a 96,2 por ciento en moles de HF y 3,8 por ciento en moles de CFC-215bb. La relación de la volatilidad relativa a 84,81 psi (585,1 kPa) y 70,0°C resultó ser casi 1,0 cuando se aproximaba a 92,1 por ciento en moles de HF y 7,9 por ciento en moles de CFC-215bb. Estos datos indican que el uso de procedimientos de destilación convencionales no dará como resultado la separación de un compuesto sustancialmente puro debido a la baja diferencia de volatilidad relativa de los compuestos.

Para determinar la volatilidad relativa de HF con CFC-215bb, se usó el llamado Método PTx. En este procedimiento, se mide la presión absoluta total en una celda de volumen conocido a una temperatura constante para varias composiciones binarias conocidas. El uso del Método PTx está descrito con mayor detalle en "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, escrito por Harold R. Null, en las páginas 124 a 126. Se obtuvieron y analizaron muestras de vapor y líquido, o vapor y cada una de las dos fases líquidas en esas condiciones en las que existen dos fases líquidas, para verificar sus respectivas composiciones.

Estas medidas se pueden reducir a las composiciones de equilibrio de líquido y vapor en la celda por un modelo de ecuaciones de coeficientes de actividad, tal como la ecuación Non-Random, Two-Liquid (NRTL), para representar

las no idealidades de la fase líquida. El uso de una ecuación de coeficientes de actividad, tal como la ecuación NRTL, se describe con mayor detalle en "The Properties of Gases and Liquids", cuarta edición, editorial McGraw Hill, escrito por Reid, Prausnitz y Poling, en las páginas 241-387; y en "Phase Equilibria in Chemical Engineering", publicado por Butterworth Publishers, 1985, escrito por Stanley M. Walas, páginas 165-244.

- 5 No deseando estar vinculados a ninguna teoría o explicación, se cree que la ecuación NRTL puede predecir suficientemente si las mezclas de HF y CFC-215bb se comportan de una manera ideal o no, y puede predecir suficientemente las volatilidades relativas de los componentes en tales mezclas. De este modo, aunque el HF tiene una buena volatilidad relativa en comparación con el CFC-215bb a concentraciones altas de CFC-215bb, la volatilidad relativa se vuelve casi 1,0 cuando se aproximaba al 3,8 por ciento en moles de CFC-215bb a 20,0°C. Esto haría imposible separar CFC-215bb y HF mediante destilación convencional de tal mezcla. Cuando la relación de volatilidad relativa se acerca a 1,0 define que el sistema forma un casi azeótropo. Cuando el coeficiente de volatilidad relativa es 1,0 define que el sistema forma un azeótropo.

- 15 Se ha encontrado que se forman azeótropos de CFC-215bb y HF a varias temperaturas y presiones. Se pueden formar composiciones azeotrópicas entre 21,0 kPa (a una temperatura de -20°C) y 6.557 kPa (a una temperatura de 140°C) cuando dichas composiciones que consisten esencialmente en CFC-215bb y HF varían de 98,2 por ciento en moles de HF (y 1,8 por ciento en moles de CFC-215bb) a 78,0 por ciento en moles de HF (y 22,0 por ciento en moles de CFC-215bb). Se ha encontrado un azeótropo de HF y CFC-215bb a 20,0°C y 16,76 psi (111,5 kPa) que consiste esencialmente en alrededor de 96,2 por ciento en moles de HF y alrededor de 3,8 por ciento en moles de CFC-215bb. También se ha encontrado un azeótropo de HF y CFC-215bb a 70,0°C y 84,81 psi (585,1 kPa) que consiste esencialmente en 92,1 por ciento en moles de HF y 7,9 por ciento en moles de CFC-215bb. Basado en los hallazgos anteriores, se pueden calcular composiciones azeotrópicas a otras temperaturas y presiones. Se ha calculado que una composición azeotrópica de 98,2 por ciento en moles HF y 1,8 por ciento en moles de CFC-215bb se puede formar a -20°C y 3,05 psi (21,0 kPa) y una composición azeotrópica de 78,0 por ciento en moles de HF y 22,0 por ciento en moles de CFC 215bb se puede formar a 140°C y 951 psi (6.557kPa). Por consiguiente, la presente invención proporciona composiciones azeotrópicas que consisten esencialmente en de 98,2 por ciento en moles a 78,0 por ciento en moles de HF y de 1,8 por ciento en moles a 22,0 por ciento en moles de CFC-215bb, teniendo dicha composición un punto de ebullición de -20°C a 3,05 psi (21,0 kPa) a 140°C a 951 psi (6.557 kPa).

- 25 Las composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas de HF/CFC-215bb en el efluente de la zona de reacción se pueden reciclar de nuevo a la zona de reacción y son útiles en procedimientos para producir HFC-245eb y HFC-1225ye y en los procedimientos para producir HCFC- 226ea.

- Según esta invención, se proporcionan composiciones que comprenden HFC-245eb y HF en las que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el HFC-245eb. Según los cálculos, éstas incluyen composiciones que comprenden de 81,0 por ciento en moles a 55,0 por ciento en moles de HF y de 19,0 por ciento en moles a 45,0 por ciento en moles HFC-245eb (que forman azeótropos que hierven a una temperatura de -20°C a 135°C y a una presión de 4 psi (27,5 kPa) a 550 psi (3.792 kPa)).

- Se debe considerar que los siguientes ejemplos específicos son meramente ilustrativos, y no limitan el resto de la descripción en modo alguno.

### Ejemplos

Procedimiento general para la preparación de catalizador de paladio sobre alúmina fluorada

- 40 Se colocó una cantidad pesada de catalizador en un tubo reactor de aleación de níquel Inconel™ de 5/8 de pulgadas (1,58 cm) calentado en un baño de arena fluidizada. El tubo se calentó de 50°C a 175°C en un flujo de nitrógeno (50 cm<sup>3</sup>/min;  $8,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s) durante el transcurso de alrededor de una hora. A continuación se admitió HF al reactor con un caudal de 50 cm<sup>3</sup>/min ( $8,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s). Después de 0,5 a 2 horas el flujo de nitrógeno se disminuyó a 20 cm<sup>3</sup>/min ( $3,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s) y el flujo de HF se incrementó a 80 cm<sup>3</sup>/min ( $1,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s); este flujo se mantuvo durante 45 alrededor de 1 hora. La temperatura del reactor se incrementó a continuación gradualmente a 400°C durante de 3 a 5 horas. Al final de este periodo, el flujo de HF se detuvo y el reactor se enfrió a la temperatura de funcionamiento deseada a un flujo de nitrógeno de 20 sccm ( $3,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s). La alúmina fluorada se descargó del reactor para uso adicional o se mantuvo en el reactor para la evaluación del catalizador.

Procedimiento general para análisis de productos

- 50 El siguiente procedimiento general es ilustrativo del método usado para analizar los productos de reacciones de fluoración. Se recogieron muestras de parte del efluente total del reactor en línea para análisis del producto orgánico usando un cromatógrafo de gases equipado con detector selectivo de masas (CG/MS). La cromatografía de gases usó un tubo de 20 ft (6,1 m) de longitud x 1/8 pulgadas (0,32 cm) de diámetro que contiene poliéter perfluorado Krytox® sobre un soporte de carbono inerte. El flujo de helio era de 30 ml/min ( $5,0 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s). Las condiciones de la cromatografía de gases eran 60°C durante un periodo de reposo inicial de tres minutos seguido de programación de la temperatura hasta 200°C con una velocidad de 6°C/min.

**Leyenda**

	1234yf es $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	1243zf es $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
	263fb es $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	245eb es $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$
	235bb es $\text{CF}_3\text{CFCICH}_2\text{F}$	226ea es $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
5	244eb es $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$	215bb es $\text{CF}_3\text{CFCICFCI}_2$
	1225ye es las formas E y Z de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	
	1215yb es las formas E y Z de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$	

**Ejemplo 1**

Reacción de  $\text{H}_2$  y HF con CFC-215bb sobre catalizador de paladio sobre alúmina fluorada

- 10 Una muestra de 10,0 g (15 ml) de catalizador de 1% de paladio sobre alúmina fluorada (extrudatos de 1/8" (0,32 cm)) preparada según el procedimiento general descrito anteriormente para la preparación del catalizador, se colocó en un tubo de reactor de aleación de níquel Inconel™ de 5/8 pulgadas (1,58 cm) de diámetro calentado en un baño de arena fluidizada. El CFC-215bb se alimentó desde una bomba a un vaporizador mantenido a alrededor de 100-110°C. El vapor se combinó con las relaciones molares apropiadas de HF y de hidrógeno en un tubo de aleación de níquel Monel™ de 0,5" (1,27 cm) de diámetro lleno de virutas de Monel™. La mezcla de reactantes a continuación,
- 15 entró en la zona de reacción que contiene el catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo a una presión nominal de una atmósfera. El análisis del producto se realizó como se describe en El Procedimiento General para el análisis del producto. Los resultados de la reacción de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno con  $\text{CF}_3\text{CFCICFCI}_2$  sobre este catalizador a diversas temperaturas se muestran en la Tabla 1. También estaban presentes pequeñas cantidades de otros productos, no incluidos en la Tabla 1. Los datos analíticos de productos se dan en unidades de % de área de GC. El tiempo de contacto era de 30 segundos a excepción de los últimos tres experimentos indicados en la Tabla 1.
- 20

Tabla 1

T °C	Relación molar H <sub>2</sub> /215bb/HF	1234yf	1243zf	263fb	Z-1225ye	E-1225ye	245eb	Z- o E-1215yb	E- o Z-1215yb	226ea	215bb
225	2/1/4	2,6	ND	1,6	16,7	18,0	29,3	5,6	4,3	ND	13,2
250	2/1/4	3,2	ND	1,8	21,4	20,9	20,5	8,5	6,6	ND	9,3
275	2/1/4	3,1	2,5	2,1	44,6	10,5	14,8	5,9	4,5	ND	2,7
300	2/1/4	3,1	2,8	1,9	43,8	10,7	2,5	10,4	4,7	ND	2,3
300	4/1/8	16,3	0,1	7,9	28,8	7,3	24,7	ND	ND	ND	ND
300	1/1/8	0,7	1,2	ND	16,0	4,4	ND	19,0	9,1	9,3	33,7
350	1/1/8	0,7	1,2	ND	9,6	1,4	ND	13,8	6,1	21,3	29,4
350	2/1/8	3,6	1,4	ND	28,5	8,8	ND	15,3	7,1	17,0	3,8

ND = no detectado

**Ejemplo 2**

Reacción de H<sub>2</sub> con CFC-215bb sobre catalizador de paladio sobre alúmina

5 Un tubo Hastelloy (0,625" (1,59 cm) de diámetro externo OD x 0,576" (1,46 cm) de diámetro interno ID x 10" (25,4 cm) de longitud L) se llenó con 15 cm<sup>3</sup> (9,7 g) de esferas de 1% de paladio sobre alúmina comerciales (4 mm). La porción rellena del reactor se calentó mediante un calentador de banda cerámica de 5,7" (14,5 cm) x 1" (2,45 cm) sujeta con abrazaderas al exterior del reactor. Un termopar, situado entre la pared del reactor y el calentador, medía la temperatura del reactor. El catalizador se activó calentando a 250°C durante 2 horas con 50 sccm (8,33 x 10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s) de nitrógeno. El nitrógeno se cerró y el catalizador se trató con 50 sccm (8,33 x 10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/s) de hidrógeno a 250°C durante dos horas. A continuación, el reactor se enfrió a la temperatura de funcionamiento deseada bajo un flujo de nitrógeno. Comenzó a continuación un flujo de hidrógeno y CFC-215bb a través del reactor después de detener el flujo de nitrógeno. La relación en moles de hidrógeno a CFC-215bb era 2/1 y el tiempo de contacto era de 30 segundos. Los productos se analizaron por GC/MS y se dan en la Tabla 2 como % en moles. También estaban presentes pequeñas cantidades de otros compuestos, que se señalan en la Tabla 2.

Tabla 2

T°C	1234yf	Z-1225ye	E-1225ye	245eb	235bb	Z- o E-1215yb	E- o Z-1215yb	244eb	215bb
175	7,0	25,6	24,1	8,9	7,4	5,2	3,8	14,1	1,0
250	4,3	33,4	14,7	1,4	2,0	16,7	8,7	6,4	0,4

15 **Ejemplo comparativo**

Reacción de H<sub>2</sub> con CFC-215bb sobre catalizador de paladio sobre carbono

20 El Ejemplo 1 se repitió sustancialmente excepto que el catalizador era 0,5% de paladio sobre carbono comercial (5,4 g, 15,0 ml) y sólo se alimentaron hidrógeno y CFC-215bb al reactor. La relación en moles de hidrógeno a CFC-215bb era 2/1 y el tiempo de contacto era de 30 segundos. Los resultados analíticos de GC/MS de los productos, en % de área, para varias temperaturas de funcionamiento se resumen en la Tabla 3. También estaban presentes pequeñas cantidades de otros compuestos, que se señalan en la Tabla 3.

Tabla 3

T °C	263fb	254eb	245eb	235bb
150	0,1	9,4	83,2	7,0
175	0,2	8,5	82,3	5,8
225	0,6	10,7	87,2	0,1

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, que comprende:  
hacer reaccionar  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$  con  $\text{H}_2$  en una zona de reacción en presencia de un catalizador que comprende una cantidad catalíticamente efectiva de paladio soportado sobre un soporte seleccionado del grupo que consiste en  
5 alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y sus mezclas, para producir una mezcla de productos que comprende 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, en el que la relación en moles de  $\text{H}_2$  a  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$  alimentados a la zona de reacción está entre 1:1 y 5:1.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno se recupera de la mezcla de productos.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno está también presente en la mezcla de productos; y en el que se recupera también dicho 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano está también presente en la mezcla de productos; y en el que se recupera también dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1-cloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno está también presente en la mezcla de productos; y en el que se recupera también dicho 1-cloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se alimenta también HF a la zona de reacción.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el 1-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano está también presente en la mezcla de productos; y en el que se recupera de la mezcla de productos dicho 1-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho HF se alimenta a la zona de reacción en forma de un azeótropo o casi azeótropo que comprende HF y  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$ .
9. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano está también presente en la mezcla de productos; y en el que dicho 1,1,1,2,3-pentafluoropropano se recupera también de la mezcla de productos
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente hidrogenar dicho 1-cloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno a 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
11. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende adicionalmente hidrogenar dicho 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno, opcionalmente en presencia de HF, a 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.
- 30 12. El procedimiento de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente hidrogenar dicho 1-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano a 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano,
13. Una composición azeotrópica que comprende:  
(a) de 1,8 por ciento en moles a 22,0 por ciento en moles de  $\text{CF}_3\text{CCIFCCl}_2\text{F}$ ; y  
(b) de 98,2 por ciento en moles a 78,0 por ciento en moles de HF; en la que la temperatura de ebullición está entre -20°C y 140°C a una presión entre 3,05 psi (21,0 kPa) y 951 psi (6.557 kPa).
- 35 14. Una composición azeotrópica que comprende:  
(c) de 19,0 por ciento en moles a 45,0 por ciento en moles de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano; y  
(d) de 81,0 por ciento en moles a 55,0 por ciento en moles de HF; en la que la temperatura de ebullición está entre -20°C y 135°C a una presión entre 4 psi (27,5 kPa) and 550 psi (3.792 kPa).