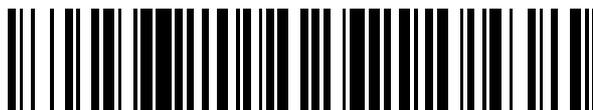


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 306**

51 Int. Cl.:

B01J 37/26	(2006.01)	C07C 19/08	(2006.01)
B01J 23/26	(2006.01)	C07C 21/18	(2006.01)
B01J 23/86	(2006.01)		
C07C 17/00	(2006.01)		
C07C 17/087	(2006.01)		
C07C 17/20	(2006.01)		
C07C 17/21	(2006.01)		
C07C 17/23	(2006.01)		
C07C 17/25	(2006.01)		
C07C 17/35	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2007 E 07853043 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2091897**

54 Título: **Procedimiento para la producción de halopropanos y halopropenos y composiciones azeotrópicas de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno con HF y de 1,1,2,2-pentafluoropropano con HF**

30 Prioridad:

31.10.2006 US 855540 P

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

04.08.2015

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**RAO, MALLIKARJUNA, V., N. y
SIEVERT, ALLEN, C.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 542 306 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

Procedimiento para la producción de halopropanos y halopropenos y composiciones azeotrópicas de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno con HF y de 1,1,2,2-pentafluoropropano con HF

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de 1,1,2,2,-pentafluoropropano, 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propeno, 1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno y 1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno.

Antecedentes de la invención

- 10 Como resultado de la puesta al día del Protocolo de Montreal de fluorocarburos (CFCs) e hidrofluorocarburos (CSF) e hidrofluorocarbonos (HCFCs), la industria ha estado trabajando durante las dos últimas décadas para encontrar refrigerantes sustituyentes. La solución para la mayoría de productores de refrigerantes ha sido la comercialización de hidrofluorocarburos refrigerantes (HFC). Los nuevos hidrofluorocarburos refrigerantes, de los que los más ampliamente utilizados en este tiempo son HFC-134a, tienen una zona de empobrecimiento potencial de ozono, por lo que no están afectados por la actual exigencia reguladora del Protocolo de Montreal. La producción de otros hidrofluorocarburos para uso en aplicaciones tales como disolventes, agentes de soplado, agentes de lavado, propulsores de aerosoles, medios de transferencia de calor, dieléctricos, extintores del fuego y fluidos para tratamiento de ciclos de energía ha sido cuestión de considerable interés.

Hay un interés considerable también en el desarrollo de nuevos refrigerantes con un potencial global de calentamiento reducido para el mercado de acondicionamiento móvil de aire.

- 20 El 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ($\text{CF}_3\text{H}_2\text{CHF}_2$ o HFC-245 fa), un refrigerante y agente soplante, se puede preparar por fluoración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ o HCC-240fa) en la fase líquida (véase, por ejemplo, patente U.S. n.º. 6.291.730).

- 25 El 1,1,1,2,2-pentapropeno ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ o HFC-245 cb), útil como refrigerante y agente soplante, se ha preparado por adición de fluoruro de metilo a tetrafluoroetileno en presencia de pentafluoruro de antimonio como se da a conocer en la patente U.S. n.º. 6.184.426.

El 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ o HFC-1234yf), útil como refrigerante e intermedio de polímero se ha preparado por fluoración de $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CCl}_3$ sobre óxido de cromo como da a conocer Rausch en la patente U.S. 2.996.555. La patente WO 98/42645 discute la adición de hidrofluorocarburos a fluoroolefinas.

- 30 El 1-cloro-3,3,3-tricloro-1-propeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ o HCFC-1234ze) es útil como intermedio químico y se puede preparar por fluoración de HCC-240fa como se discute en la patente U.S. n.º. 6.013.846.

- 35 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ o HFC-1234za), útil como refrigerante se ha preparado por deshidrofluoración de HFC-245fa usando una base fuerte en solución acuosa o alcohólica o mediante un catalizador que contiene cromo en presencia de oxígeno a temperatura elevada, como se discute en la patente U.S. n.º. 6.124.510 y de HCFC-1233zd, como se describe en la patente U.S. 5.895.825. HFC-1234ze se ha preparado también a partir de HCC-240fa como se discute en la patente U.S. n.º. 6.111.150.

El documento US 2787646 describe compuestos orgánicos de halógeno. 2-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ o HCFC-1233xf) es útil como intermedio y como monómero para polímeros. CDC-1233xf se ha preparado por deshidrocloración de 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano usando hidróxido potásico como describe Haszeldine en Journal of the Chemical Society (1951) págs. 2495 a 2504.

- 40 Hay necesidad de procedimientos para la fabricación, de un compuesto del grupo CFC-1233xt, HFC-245fa, HFC-245cb, HFC-1234ze, CFC-1233zd y HFC-1234yl, en el que también se produzcan otros compuestos del grupo de materiales de partida hidrocarburos halogenados comunes y esos otros compuestos se puedan recuperar, si se desea.

Sumario de la invención

- 45 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar al menos un producto seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, y $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$. El procedimiento comprende hacer reaccionar al menos un material de partida del grupo constituido por halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CClX}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en las que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl o HF en una zona de reacción opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración, para producir una mezcla de producto que comprende HF, HCl,
- 50

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ y $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, siendo la relación molar de HF a la cantidad total del suministro de material de partida a la zona de reacción al menos la estequiométrica; y recuperar de la mezcla de producto el como mínimo compuesto producto.

5 La presente invención proporciona también un procedimiento para producir al menos un compuesto producto seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$. El procedimiento comprende hacer reaccionar al menos un material de salida seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$. El procedimiento comprende hacer reaccionar al menos un material de partida seleccionado entre el grupo constituido por halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en los que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl, con HF en una zona de reacción, opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración, para producir una mezcla de productos que comprende $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$, siendo la relación molar de HF a la cantidad total del suministro de material de partida a la zona de reacción de al menos la estequiométrica; y recuperar de la mezcla de productos al menos un compuesto producto.

10 La presente invención proporciona también un procedimiento para preparar al menos un compuesto producto seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{F}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. El procedimiento comprende hacer reaccionar al menos un material de partida seleccionado entre el grupo constituido por halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en los que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl con HF en una zona de reacción, opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración, para producir una mezcla de productos que comprende HF, HCl, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, siendo la relación molar de HF a la cantidad total del suministro de material de partida a la zona de reacción de al menos la estequiométrica; y recuperar de la mezcla de productos al menos un compuesto producto.

15 La presente invención proporciona también composiciones azeotrópicas. Se proporciona una composición que comprende $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y HF, en la que el HF está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación azeotrópica con el $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$. Se suministra otra composición que comprende $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y HF, en la que HF está presente en una cantidad eficaz para formar una combinación azeotrópica con $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.

Descripción detallada

20 El término "material de partida", tal como se usa aquí, significa halopropanos o halopropenos que reaccionan con fluoruro de hidrógeno (HF) en una zona de reacción en las realizaciones de esta invención. Como se ha indicado antes, para ciertos procedimientos de esta invención, el material de partida se selecciona entre el grupo constituido por halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en las que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl; y para otros ciertos productos de esta invención, el material de partida se selecciona entre el grupo constituido por halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, seleccionándose en cada una de ellas cada X entre el grupo constituido por F y Cl.

25 Los procedimientos de esta invención usan una relación molar de HF a la cantidad total de material de partida que como mínimo es estequiométrica. La relación estequiométrica se determina sustrayendo el valor medio ponderado del número de sustituyentes de flúor del(los) materiales de partida del peso medio ponderado del número de sustituyente de flúor en el(los) producto(s) deseado(s). Por ejemplo, para producir un isómero $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$ a partir de $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, la relación estequiométrica de HF a $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ es de 5:1. Otro ejemplo: para producir una mezcla 1:1 de HFC-245cb a HFC-1234yl a partir de $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, la relación estequiométrica de HF a $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ es 1,5:1.

30 Ciertos compuestos producidos por los procedimientos de la presente invención pueden existir como uno de dos isómeros configuracionales. Por ejemplo, cada uno de HFC-1234ze y CFC-1233zd puede existir como isómeros E- o Z-. Tal como se usa aquí, HFC-1234ze se refiere a los isómeros E-HFC-123ze o Z-HFC-1234zd, así como cualesquiera combinaciones o mezclas de tales isómeros; y HCFC-1233zd, tal como se usa aquí, se refiere a los isómeros E-HCFC-1233zd o Z-HCFC-1233zd, así como a cualesquiera combinaciones o mezclas de tales isómeros.

35 Como se ha indicado antes, la presente invención proporciona un procedimiento que implica producir una mezcla de productos que comprende como mínimo un producto seleccionado entre el grupo constituido por HFC-245cb,, HFC-1234yl y HCFC-1233xl usando al menos un material de partida seleccionado entre el grupo constituido por halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$. Son notables realizaciones del procedimiento en los que se recupera HFC-1234yl. Se puede obtener HFC-1234yl adicional por deshidrofluoración de HFC-245cb de la mezcla de productos. Son también notables realizaciones de este procedimiento en los que se recupera HFC-1234yl. Se puede obtener HFC-1234yl adicional por deshidrofluoración de HFC-245cb de la mezcla de producto. También son notables realizaciones de

este procedimiento, procedimientos en los que se flura HCFC-1233xf de la mezcla de productos para producir al menos uno de HFC-1234yl y HFC-245cb.

5 La mezcla de producto puede comprender también HFC-1234ze. El HFC-1234ze se puede recuperar. La mezcla de producto puede comprender además HCFC-1233zd. HFC-1234ze y HFC-245fa también se pueden obtener por fluoración de HCFC-1233zd de la mezcla de producto.

La mezcla de producto puede comprender también HFC-245fa. El HFC-245fa se puede recuperar. El HFC-245fa puede ser también deshidrofluorado para producir HFC-1234ze.

10 La mezcla de producto puede comprender además HFC-1234ze. Se puede recuperar una mezcla de HFC-245cb y HFC-1234ze y hacerla reaccionar con HF en fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende HFC-245fa y HFC-245cb. Alternativamente, una mezcla de HFC-245cb y HFC-1234ze se puede recuperar y hacerla reaccionar en condiciones de deshidrofluoración en presencia de un catalizador de deshidrofluoración para producir una mezcla que comprende HFC-134ze y HFC-1234yl.

15 En la mezcla de productos pueden estar presentes HFC-254fa, HFC-1234ze y/o CFC-1233zd. HFC-254cb, HFC-1234yl y CFC-1233xf de la mezcla de producto junto con HFCfa (si está presente), HFC-1234ze (si está presente) y HCFC-1233zd (si está presente) pueden hacerse reaccionar más con HF en la fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende HFC-245fa y HFC-245cb. El HFC-245fa y el HFC-245cb de la mezcla pueden ser deshidrofluorados (individualmente o en mezcla) para producir HFC-1234ze y HFC-1234yl que se pueden recuperar. Véase, por ejemplo, publicación de
20 solicitud de patente U.S. 20006/0106263(A1).

HCFC-1233zd y HFC-245fa taimen pueden estar presentes en la mezcla de producto; CFC-1233xf, HCFF-1233zd y HFC-245fa de la mezcla de productos pueden hacerse reaccionar con HF en la fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.

25 Como se ha indicado antes, la presente invención proporciona también un procedimiento que implica producir una mezcla de producto que comprende HFC-245da, HFC-1234ze y HCF-1233zd usando al menos un material de partida seleccionado entre el grupo que consiste en halopropanos de fórmula $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, haloprenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCI}=\text{H}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClH}_2\text{X}$. Son notables realizaciones de este procedimiento en los que se recupera HFC-1234ze. Son también notables realizaciones de este procedimiento en el que se flura
30 HCFC-1233zd de la mezcla de productos produciendo como mínimo uno de HFC1234ze y HF-245fa.

También merecen nota procedimientos en los que se recupera HFC-245fa.

Y también los procedimientos en los que la mezcla de producto comprende además HFC-1234yl y en el que se recupera HFC-1234yl de la mezcla de producto.

35 La mezcla de producto puede comprender además HFC-245cb. Se puede recuperar una mezcla de HFC-245cb y HFC-245ze y hacerla luego reaccionar con HF en la fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende HFC-245fa y HFC-245cb. Alternativamente, se puede recuperar una mezcla de HFC-245cb y HFC-234ze y hacer que reaccione luego en condiciones de deshidrofluoración en presencia de un catalizador de desfluoración para producir una mezcla que comprende HFC-1234ze y HFC-1234yf.

40 En la mezcla de producto pueden estar presentes también HF-245cb, HFC-1234yl y/o CFC-1233xf. HFC-245fa, HFC-1234ze y HCF-133zd de la mezcla de producto junto con HFC-245cb (si está presente), HFC-1234yf (si está presente) y HCFC-1233xf (si está presente) puede hacerse que reaccionen con HF en fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende HFC-245fa y HFC-245cb. HFC-245fa y HFC-245cb de la mezcla pueden ser deshidrofluorados (individualmente o en mezcla)
45 para producir HFC-1234ze y HFC-1234yl, que se pueden recuperar. Véase, por ejemplo, publicación de solicitud de patente U.S. US2006/0106263(A1).

El HFC-1233xf puede estar presente también en la mezcla producto y HCFC-1233xf, CFC-1233zd y HF-245fa de la mezcla de producto puede nacerse que reaccionen con HF en la fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.

50 Como se ha indicado antes, la presenta invención proporciona también un procedimiento que implica producir una mezcla de producto que comprende HFC-245cb y HFC-1234yl, usando al menos un material de partida seleccionado entre el grupo constituido por halopropanos $\text{CX}_3\text{CHClCH}_2\text{X}$, halopropenos de fórmula $\text{CX}_3\text{CCI}=\text{CH}_2$ y halopropenos de fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$. Se señala que son notables realizaciones del procedimiento en el que se

usa HCFC-1233xf como material de partida.

Entre los materiales halopropano de partida adecuados de fórmula $CX_3CCI=CH_2X$ figuran $CCl_3CHClCH_2Cl$ (HCC-240 db) y $CF_3CHClCH_2Cl$ (HCFC-243db). HCFC-243db es un material de partida fácilmente adquirible obtenido por cloración de $CF_3CH=CH_2$) comercialmente asequible (3,3,3-trifluoro-1-propeno o HFC-1243zf).

- 5 Entre los materiales de partida halopropeno adecuados de fórmula $CX_3CCI=CH_2$ figura HCFC-1233xf. HCFC-1233xf se puede obtener por deshidrocloración de HCFC-243db.

Entre los materiales de partida halopropeno adecuados de fórmula $CX_3=CICH_2X$ figura $CCl_2=CCICH_2Cl$.

- 10 La reacción se puede realizar en fase líquida o vapor. Para realizaciones en fase líquida de la invención, la reacción de los materiales de partida con HF se puede realizar en un reactor de fase líquida que opera a modo de lotes, semilotes o de modo semicontinuo o continuo. A modo continuo, los materiales de partida y el HF se combinan en un autoclave u otro recipiente de reacción adecuado y se calientan a la temperatura deseada.

- 15 Preferiblemente, esta reacción se realiza por semilotes suministrando HF a un reactor de fase líquida que contiene materiales de partida, o suministrando materiales de partida a un reactor de fase líquida que contiene HF, o suministrando HF a una mezcla que contiene HF y productos de reacción formados calentando inicialmente materiales de partida y productos de reacción formados por reacción de HF y materiales de partida. En otra realización del procedimiento en fase líquida, se pueden suministrar al reactor HF y materiales de partidas simultáneamente en la proporción estequiométrica deseada, conteniendo inicialmente el reactor una mezcla de HF y productos de reacción formados haciendo reaccionar HF y materiales de partida.

- 20 Son temperaturas de reacción adecuadas para la reacción de HF con materiales de partida las del intervalo de $80^\circ C$ a $180^\circ C$, preferiblemente de $100^\circ C$ a $150^\circ C$. Temperaturas más altas típicamente dan por resultado una conversión más alta de los materiales de partida.

Una relación molar de HF a cantidad total de materiales de partida suministrados al reactor de fase líquida es como mínimo la estequiométrica y típicamente es de 5:1 a 100:1. Son notables realizaciones e las que la relación molar de HF a material de partida es de 8:1 a 50:1.

- 25 La presión del reactor en el procedimiento en fase líquida no es crítica y, en reacciones por lotes, usualmente es la presión autógena del sistema a la temperatura de reacción. La presión del sistema aumenta a medida que se forma cloruro de hidrógeno al reemplazar los sustituyentes cloro por flúor en los materiales de partida y productos de reacción intermedios. En un procedimiento continuo, es posible fijar la presión del reactor de manera que los productos de punto de ebullición más baja del reactor, tales como HCl, CF_3CF , E/Z- $CF_3CH=CHF$ y $CF_3CF_2CH_3$ se eliminan por venteo, opcionalmente a través de un condensador de columna de relleno. De esta manera, permanecen en el reactor intermedios de puntos de ebullición más altos y se eliminan los productos volátiles. Las presiones típicas del reactor son de 239 kPa a 6.994 kPa.

- 35 En realizaciones de la invención en las que la reacción se realiza usando un procedimiento en fase líquida, entre los catalizadores que se pueden usar figuran carbón, BF_3 , $FeCl_{3-a}F_a$, (siendo $a = 0$ a 3), FeX_3 , sobre soporte de carbón, $SbCl_{3-a}F_a$, AsF_3 , $MCl_{5-b}F_b$ (siendo $b=0$ a 5 y $M = Sb, Nb, Ta$ o Mo), y $M'Cl_{4-c}F_c$ (siendo $b =$ de 0 a 4, y $M' = Sn, Ti, Zr$, o Hf). Son catalizadores preferidos para procedimientos en fase líquida, Ml_5-F_b (siendo $b =$ de 0 a 5 y $M = S, N$ o Ta).

- 40 Preferiblemente, la reacción de Hf con materiales de partida se realiza en fase vapor. Típicamente se usa un reactor calentado. Son posibles diversas configuraciones del reactor, incluida la orientación horizontal o la vertical del reactor así como la secuencia de reacción de los materiales de partida con HF. En una realización de la invención, se puede vaporizar inicialmente los materiales de partida y suministrarlos al reactor como gases.

- 45 En otra realización de la invención, los materiales de partida se pueden poner en contacto con HF en un pre-reactor antes de la reacción en el reactor de fase vapor. Se puede vaciar el pre-reactor, pero es preferible llenarlo con una carga adecuada tal como virutas de aleación Monel™ o Hastelloy™ o madera u otro material inerte a HCl y HF que permita mezclar eficientemente los materiales de partida y vapor de HF.

- 50 Las temperaturas adecuadas para el pre-reactor en esta realización de la invención son de $80^\circ C$ a 250° , preferiblemente de $100^\circ C$ a $200^\circ C$, Temperaturas superiores a $100^\circ C$ dan por resultado una cierta conversión de los materiales de partida a compuestos que tienen un grado de fluoración más alto. Unas temperaturas más altas dan por resultado una conversión mayor de los materiales de partida que entran en el reactor y un grado más alto de fluoración de los compuestos convertidos. En estas condiciones, por ejemplo, una mezcla de HF y HCFC-243db se convierte en una mezcla que contiene predominantemente HF, HCl, HCFC-243db, HCFC-244db ($CF_3CHClCH_2F$) y HCFC-1233xf.

El grado de fluoración refleja el número de sustituyentes flúor que reemplaza sustituyentes cloro en el material de partida y sus productos fluorados. Por ejemplo, HFC-245cb representa un grado de fluoración más alto que HCFC-243db y HFC-1234yf representa un grado de fluoración más alto que HCFC-1233xf.

5 La relación molar de HF a la cantidad total de material(es) de partida en el pre-reactor típicamente es de aproximadamente la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de material de partida a 50:1. Preferiblemente, la relación molar del HF a la cantidad total de material de partida en el pre-reactor es de aproximadamente dos veces la relación estequiométrica de HF a la cantidad total de material de partida a 30:1. En una realización de la invención, la relación molar preferida de HF a la cantidad total de material de partida está presente en el pre-reactor y no se añade cantidad adicional alguna de HF a la zona de reacción en fase vapor.

10 En una realización preferente de la invención, los materiales de partida y HF se vaporizan y suministran a un pre-reactor o a un reactor de fase vapor.

15 Son temperaturas adecuadas para la reacción en fase vapor de la invención las del intervalo de 120°C a 500°C. Las temperaturas del intervalo de 300°C a 350°C favorecen la formación de HFC-1234yl y HFC-245cb y HCFC-1233xf. Temperaturas en el intervalo de 350°C a 450°C favorecen la formación adicional de HFC-1234ze, HFC-245fa y HCF-1233zd. Temperaturas más altas dan por resultado una conversión más alta de materiales de partida y grados mayores de fluoración en los productos convertidos. Si el material de partida es el halopropano, temperaturas del reactor de 150°C a 275°C favorecen la formación de HCFC-1233xf como producto principal.

20 Pueden ser presiones del reactor adecuadas para el reactor de fase vapor las de 1 a 30 atmósferas. Una presión de 15 a 25 atmósferas puede emplearse ventajosamente para facilitar la separación de HCl de otros productos de reacción, y el tiempo de reacción puede variar de 1 a 120 segundos, preferiblemente de 5 a 60 segundos.

La relación molar de HF a la cantidad total de material(es) de partida para la reacción en fase vapor típicamente es desde aproximadamente la cantidad estequiométrica de HF a la cantidad total de material de partida a 50:1 y, preferiblemente, de 10:1 a 30:1.

25 Preferiblemente se usa un catalizador en la zona de reacción para la reacción en fase vapor de HF con materiales de partida. Entre los catalizadores de fluoración que se pueden usar en la reacción en fase vapor de la invención figuran carbón, grafito, alúmina, alúmina fluorada, fluoruro de aluminio, alúmina soportada sobre carbón, fluoruro de aluminio sobre carbón, fluoruro de alúmina soportado sobre carbón, fluoruro de magnesio soportado sobre fluoruro de aluminio; metales (incluidos metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas); metales soportados sobre fluoruro de aluminio; metales soportados sobre alúmina fluorada; metales soportados sobre alúmina y metales soportados sobre carbón; mezclas de metales.

30 Entre los metales adecuados para uso como catalizadores (opcionalmente soportados por alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada o carbón) figuran cromo, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, manganeso, renio, escandio, itrio, lantano, titanio, zirconio y hafnio, cobre, plata, oro, zinc y otros metales que tienen un número atómico de 58 a 71 (esto es, metales lantánidos). Preferiblemente cuando se usan sobre soporte, el contenido total de metal del catalizador será de 0,1 a 20% en peso en relación al peso total del catalizador; típicamente de 0,1 a 10% en peso en relación al peso total del catalizador.

35 Entre los típicos catalizadores de fluoración para reacciones en fase vapor figuran catalizadores que contienen cromo, incluidos los de óxido de cromo(III) (Cr_2O_3); Cr_2O_3 con otros metales tales como haluros de magnesio o haluros de zinc soportados sobre Cr_2O_3 ; haluros de cromo(III) soportados sobre carbón; mezclas de cromo y magnesio (incluidos metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportadas sobre grafito; y mezclas de cromo y otros metales (incluidos metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportadas sobre grafito, alúmina o haluros de aluminio tales como fluoruro de aluminio.

40 Los catalizadores que contienen cromo son bien conocidos en la técnica. Se pueden preparar por métodos de precipitación o métodos de impregnación como lo describe en general Satterfield en las págs. 87-112 en *Heterogeneous Catalysts in Industrial Practice*, 2ª edición (McGraw-Hill, New York, 1991).

45 Son notables catalizadores de fluoración que comprenden al menos un componente que contiene cromo seleccionado entre el grupo constituido por óxido cristalino de alfa-cromo, en el que de 0,05% en átomos a 6% en átomos de los átomos de cromo en el enrejado de óxido de alfa-cromo está reemplazado por átomos de cobalto trivalente, y óxido de alfa-cromo cristalino y el que de 0,05% en átomos a 6% en átomos en la red de óxido de alfa-cromo está reemplazado por átomos de cobalto trivalentes, que sido tratado con un agente de fluoración. Se han discutido óptimamente estos catalizadores, incluida su preparación, en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. 2005/0228202.

Opcionalmente, el catalizador que contiene metal descrito antes puede pretratarse con HF. Este pretratamiento puede realizarse, por ejemplo, poniendo el catalizador que contiene metal en un recipiente adecuado y haciendo pasar seguidamente HF sobre el catalizador que contiene metal. En una realización de esta invención, tales recipientes pueden ser el reactor usado para realizar la reacción de fluoración en esta invención. Típicamente, el tiempo del pretratamiento es de 15 a 300 minutos y la temperatura de pretratamiento es de 200°C a 450°C.

En una realización de esta invención, la mezcla de productos comprende HFC-245cb, HFC-245fa, HFC-1234yl, HFC-1234ze, HCFC-1233zd y HCFC-1233xf.

En los casos en que la mezcla de productos producida por los procedimientos de esta invención comprenda (i) los compuestos producto HFC-245cb, HFC-245fa, HFC-1234yl, HFC-1234ze, HCFC-1233zd y HCFC-1233xf, (ii) HF y HCl, (iii) subproductos y (iv) materiales de partida sin reaccionar, las etapas de separación (a) a (e) se pueden emplear para recuperar los compuestos producto de tal mezcla de productos.

En la etapa de separación (a), la mezcla de productos se puede suministrar a una columna de destilación para separar HCl de la mezcla de productos.

En la etapa de separación (b), la mezcla de producto de la etapa de separación (a) se puede suministrar a una o varias columnas de destilación para separar la composición azeotrópica de HFC-1234yf y HF del resto de la mezcla de producto. La composición azeotrópica recuperada HFC-1234yl y HF se puede separar luego en los componentes individuales usando procedimientos similares a los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. 2006/0106263(A1)

En la etapa de separación (c), la mezcla de producto de la etapa de separación (b) se puede suministrar a una o varias columnas de destilación en las que se recuperan HF, HFC-245cb, HFC-1234 ze, HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HFC-245fa de la cabecera de la columna de destilación. y los materiales de partida de punto de ebullición más alto tales como $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ se eliminan del fondo de la columna de destilación. El $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ se pueden separar de otros subproductos y materiales de partida sin reaccionar, por ejemplo por destilación, y se pueden retornar al reactor de fluoración en fase vapor para reciclar.

En la etapa de separación (d) la mezcla de producto que comprende HF, HFC-245cb, HFC-1234ze, HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HFC-245fa, que se recupera de la cabecera de la columna de destilación en la etapa de separación (c), se puede suministrar a una o varias columnas de destilación para recuperar la composición azeotrópica de HFC-245cb/HF y la composición azeotrópica de HFC-1234ze/HF de la cabecera de la columna de destilación. Las composiciones azeotrópicas recuperadas HFC-245cb/HF y HFC-1234ze/HF pueden separarse luego en los componentes individuales usando procedimientos similares a los descritos en Publicación de Solicitud de Patente U.S. 2006/0106263(A1).

En otra realización más de la etapa de separación (d), la mezcla de producto que comprende HF, HFC-245cb, HFC-1234ze, HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HFC-245fa, que es recuperada de la cabecera de la columna de destilación en la etapa de separación (c), puede reciclarse retornándola a la zona de reacción del reactor de fluoración en fase vapor.

En la etapa de separación (e), la mezcla de producto que comprende HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HFC-245fa y cualquier HF recuperado del fondo de la columna de destilación en la etapa de separación (d) se puede suministrar a una columna de destilación para separar HCFC-1233xf, HCFC-1233zd, y HFC-245fa. El HCFC-1233xf se puede fluorar para producir al menos uno de HFC-245cb y HFC-123yf. El HCFC-1233zd se puede fluorar para producir al menos uno de HFC-245fa y HF-1234ze.

Al aislar HCFC-1233xf en la etapa de separación (e) se observa que HCFC-1233xf forma un azeótropo con HF.

Como se ha indicado antes, en ciertas realizaciones de esta invención, la mezcla de HF, HFC-245cb y HFC-1234ze obtenida de acuerdo con el procedimiento de la invención se pone en contacto con HF adicional en un reactor de fluoración en fase líquida, opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida, obteniéndose una mezcla de HF, HFC-245cb y HFC-245 fa. La mezcla de HF, HFC-245cb y HFC-245 fa se separa luego en componentes individuales usando procedimientos similares a los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. 2006/0106263(A1). Los catalizadores de fluoración adecuados para estas realizaciones se pueden seleccionar de los descritos para la realización en fase líquida del reactor de fluoración descrito aquí. La relación molar de HFC-245cb y HFC-1234ze en estas realizaciones típicamente es de 5:1 a 100:1 y preferiblemente es de 10:1 a 40:1 sobre la base de la cantidad de HFC-1234ze en la mezcla. Las temperaturas adecuadas para estas realizaciones de la invención están dentro del intervalo de 30°C a 180°C, preferiblemente de 50°C a 150°C. Usualmente, la presión en el reactor para estas realizaciones son las presiones autógenas a las temperaturas del reactor. La presión puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 atmósferas.

Como se ha indicado antes, en algunas realizaciones de esta invención se puede suministrar a una zona de reacción que contiene un catalizador de deshidrofluoración (opcionalmente después de eliminar el HF) una mezcla de HF, HFC-245cb, y HFC-1234ze preparada de acuerdo con los procedimientos de esta invención. Las condiciones en la zona de reacción se seleccionan para que sean adecuadas para conversión de HFC-245xb en HFC-1234yf. Los productos que salen del reactor, que comprenden HFC-1234ze y HFC-1234yf se separan por métodos conocidos en la técnica. Los catalizadores adecuados para estas realizaciones de la invención y condiciones operativas adecuadas se describen en la patente U.S. n.º. 5.396,000. Preferiblemente, el catalizador de deshidrofluoración comprende fluoruro de aluminio o alúmina fluorada u óxido de cromo trivalente. Las temperaturas de reacción adecuadas para estas realizaciones son de 150°C a 500°C. Los tiempos de contacto en la zona de reacción para estas realizaciones típicamente son de 1 segundo a 500 segundos.

Como se ha indicado antes, en ciertas realizaciones de esta invención, se hace reaccionar una mezcla de HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HFC-245fa hecha de acuerdo con el procedimiento de la invención, con HF en un reactor de fluoración en fase líquida en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida, obteniéndose una mezcla de HF, HFC-245cb y HFC-245fa. Las condiciones de fluoración son similares a las descritas para la mezcla de HFC-1234ze y HFC-245cb. La mezcla de HF, HFC-245cb y HFC-245fa se suministra luego opcionalmente a una columna de destilación para separar los dos pentafluoropropanos y HF azeotrópico usando procedimientos similares a los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. 2006/0106263(A1).

Como se ha indicado antes, HFC-254cb, obtenido de acuerdo con los procedimientos de esta invención, puede ser deshidrofluorado para producir HFC-1234yl, y HFC-245fa, preparado de acuerdo con los procedimientos de esta invención, puede ser deshidrofluorado para producir HFC-1234ze. En la patente U.S. n.º. 5.396.000 se da cuenta de las condiciones de deshidrofluoración típicas y los catalizadores de deshidrofluoración. Las temperaturas de la reacción de deshidrofluoración adecuadas para esta invención son de 150°C a 500°C; sin embargo, para la deshidrofluoración de HFC-245cb son deseables temperaturas más altas. Los tiempos de contacto adecuados para estas deshidrofluoraciones son de 1 segundo a 500 segundos. Preferiblemente, el catalizador de deshidrofluoración comprende al menos un catalizador seleccionado entre el grupo constituido por fluoruro de aluminio, alúmina fluorada y óxido de cromo trivalente.

Como se ha indicado antes, en ciertas realizaciones de esta invención se hace reaccionar con HF en un reactor de fluoración en fase líquida, en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida, una mezcla de HFC-245cb, HFC-1234yf, HFC-1234ze, HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HFC-245fa que están presentes en las mezclas de producto preparadas de acuerdo con los procedimientos de la invención. Las condiciones de la fluoración son similares a las descritas para la mezcla de HFC-1234ze y HFC-245cb anterior. Los catalizadores de fluoración para las anteriores realizaciones en fase líquida de la invención se pueden seleccionar entre los descritos para la realización en fase líquida en el reactor de fluoración descrito.

La cantidad de HF requerido para la reacción en fase líquida es determinada por la cantidad total de HFC-1234yf, HFC-1234ze, HCFC-1233xf, HCFC-1233zd y HCFC-245fa presente en la mezcla. La relación molar de HF a la suma de los moles de HFC-1234yf, HFC-1234ze, HCFC-1233xf y E/Z-HCFC-1233zd típicamente es desde la cantidad estequiométrica (entre 1:1 y 2:1) a 100:1 y preferiblemente es de 8:1 a 50:1. Las temperaturas adecuadas para estas realizaciones de la invención típicamente están en el intervalo de 30°C a 180°C, preferiblemente de 50°C a 150°C. La mezcla de pentafluoropropanos resultante (esto es, HFC-245cb y HFC-245fa) puede liberarse entonces de HF y recuperar como compuestos individuales por métodos conocidos en la técnica.

En conexión con procedimientos en desarrollo para la separación de los compuestos individuales producidos en reacciones de fluoración de esta invención, se señala que el HCFC-1233xf puede estar presente como azeótropo con HF y que HFC-245cb puede estar presente como azeótropo con HF.

La presente invención proporciona también composiciones azeotrópicas que comprenden una cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno combinado con HCFC-1233xf. Por cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno se entiende una cantidad de fluoruro de hidrógeno que, cuando se combina con HFC-1233xf da por resultado la formación de una mezcla azeotrópica.

La presente invención proporciona también composiciones azeotrópicas que comprenden una cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno combinado con HFC-245cb. Por cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno se entiende una cantidad de fluoruro de hidrógeno que, cuando se combina con HFC-245cb da por resultado la formación de una mezcla azeotrópica.

Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes que, cuando en forma líquida bajo una presión dada, experimentan ebullición a temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser superior o inferior a las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionarán una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición líquida que experimenta ebullición.

Consecuentemente, los rasgos esenciales de una composición azeotrópica son que, a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo, y que el de la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente el de la composición del líquido en ebullición (esto es, no hay fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). Se reconoce también en la técnica que el punto de ebullición y los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. Así, una composición azeótropa se puede definir en términos de la única relación que existe entre los componentes o en términos de los intervalos de composición de los componentes o en términos de 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 (véase, por ejemplo, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev (1980) 19, 432-439) diversas composiciones azeotrópicas (incluidos sus puntos de ebullición a presiones particulares).

De acuerdo con esta invención, se proporcionan composiciones que comprenden HCFC-1233xf y HF, en las que HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el HCFC-1233xf. De acuerdo con cálculos, estas composiciones comprenden de aproximadamente 71% en moles a 60% en moles de HF y de 29% en moles a 40% en moles de HCFC-1233xf (que forman azeótropos que hierven a una temperatura de entre 0°C y 100°C y a una presión de entre 98,6 kPa y 1907 kPa).

Se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con HCFC-1233xf. Éstas incluyen composiciones calculadas para que contengan esencialmente de 71% en moles a 60% en moles de HF y de aproximadamente 29% a 40% en moles de HCFC-1233xf (que forman azeótropos que hierven a una temperatura de entre aproximadamente 0°C y 100°C y a una presión de entre 98,6 kPa y 1907 kPa).

Con posterioridad a estos cálculos se ha confirmado, basándose en experimentos, que se forman azeótropos de HCFC-1233xf y HF a una variedad de temperaturas y presiones. Por ejemplo, se ha encontrado un azeótropo de HF y HCFC-1233xf a 29,84°C y 315,9 kPa que consiste esencialmente en 68,4 % en moles de HF y 31,6% en moles de HCFC-1233xf. Se ha calculado que un azeótropo de HF y HCFC-1233xf a 54,74°C y 666,9 kPa consiste esencialmente en 66,6% en moles de Hf y 33,4% en moles de HCFC-1233xf. Un azeótropo de HF y HCFC-1233xf a 79, 67°C y 1284,1 kPa se ha calculado que esencialmente consiste en 63,3% en moles de HF y 36,7 % en moles de HCFC-1233xf.

De acuerdo con cálculos basados en experimentos, se proporcionan composiciones azeotrópicas que comprenden de 71,7% en moles a 60,2% en moles de HF y de 28,3% en moles a 39,8% en moles de HCFC-1233xf (que forman azeótropos que hierven a una temperatura entre 0°C y 100°C y a una presión de entre 104,1 kPa y 2112,4 kPa). También se proporcionan composiciones que consisten esencialmente en de 71,7% en moles a 60,2% en moles de HF y de 28,3% en moles a 39,8% en moles de HCFC-1233xf (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre 0°C y 100°C y a una presión de entre 104,1 kPa y 2112,4 kPa).

Las composiciones azeotrópicas de HF y HCF1233xf son útiles como fuentes de Hf para fluorar otros compuestos halogenados o insaturados. Tal fluoración se puede realizar, por ejemplo, en fase líquida usando catalizadores convencionales de pentahaluro de antimonio conocidos en la técnica, o en fase vapor usando catalizadores de óxido de cromo también conocidos en la técnica. Además, la composición azeotrópica de HF y HCFC-1233xf es también útil como corriente de reciclado al reactor de fluoración en el que ambos componentes Hf reciclado y HCFC-1233xf pueden funcionar como reactantes. Por ejemplo, como se ha señalado antes, HCFC-1233xf se puede usar como material de partida para HFC-1234yl.

De acuerdo con esta invención, se proporcionan también composiciones que comprenden el HFC-245cb y HF, en las que HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el HFC-245cb. De acuerdo con cálculos basados en experimentos, estas composiciones comprenden de 25,4% en moles a 39,5% en moles de HF y de 74,6% en moles a 60,5% en moles de HCFC-245cb (que forman azeótropos que tienen un punto de ebullición a una temperatura de entre -40°C y 90°C y a una presión de entre 38,6 kPa y 2848,3 kPa).

Se pueden formar composiciones que esencialmente consisten en combinaciones de azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con HGC-245cb. Éstas incluyen composiciones que esencialmente consisten en de 25,4% en moles de HFy de 74,6% en moles a 60,5% en moles de HFC-245cb (que forman azeótropos que hierven a una temperatura de entre -40°C y 90° y a una presión de ente 38,6 kPa y 2848,3 kPa).

Se ha determinado basándose en experimentos y cálculo de base experimental que se forman azeótropos de HFC-245cb y HF a varias temperaturas y presiones. Por ejemplo, se ha calculado que un azeótropo de HF y HFC-245cb a -20°C y 101,4 kPa consiste esencialmente en 30,2% en moles de HF y 69,8% en moles de HFC-245cb. Se ha calculado que un azeótropo de HF y HFC-245cb a 0°C y 229,0 kPa consiste esencialmente en 33,3% en moles de HF y 66,7% en moles de HF-245cb. Se ha encontrado que un azeótropo de HF y HFC-245cb a 19,87°C y 453,1 kPa esencialmente consiste en aproximadamente 36,5% en moles de HF y aproximadamente 63,5% en moles de

HFC-245cb. Un azeótropo de HF y HFC-245cb a 40°C y 823,4 kPa se ha calculado que consiste esencialmente en 38,6% en moles de HF y 61,4% en moles de HFC-245cb. Un azeótropo de HF y HFC-245cb a 59,65°C y 1381,4 kPa se ha encontrado que esencialmente consiste en aproximadamente 39,6% en moles de Hf y aproximadamente 60,4% en moles de HF-245cb.

- 5 Las composiciones azeotrópicas de HF y HFC-245cb son útiles como fuentes de HF para fluorar otros compuestos halogenados o insaturados. Tal fluoración, por ejemplo, se puede realizar en fase líquida usando catalizadores pentahaluro de antimonio convencionales conocidos en la técnica, o en fase vapor usando catalizadores de óxido de cromo también conocidos en la técnica. Por ejemplo, poniendo en contacto una mezcla azeotrópica de HF y HFC-245cb con acetileno, opcionalmente en presencia de un catalizador tal como carbón, obteniéndose una
 10 mezcla de HFC-245cb y HF-152a (CH₃CHF₂) por fluoración de acetileno. Además, la composición azeotrópica de HF y HFC-245cb es también útil como corriente de reciclado para el reactor de fluoración, en el que el HF reciclado actúa como reactante. Por ejemplo, las composiciones azeotrópicas de HF y HFC-245cb puede servir como fuente de HF por reciclado a la zona de reacción de esta invención, a lo que sigue el contacto con halopropanos de la fórmula CX₃CHClCH₂X, halopropenos de fórmula CCIX₂CCI=CH₂ y/o halopropenos de fórmula CX₂=CClCH₂X, según se ha definido antes.

El reactor, las columnas de destilación y las conducciones de alimentación asociadas, conductos efluentes y unidades asociadas usadas al aplicar el procedimiento de esta invención se deben construir de materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno. Entre los materiales de construcción típicos, bien conocidos en la técnica de la fluoración, figuran los aceros inoxidable, en particular los de tipo austenítico, las
 20 aleaciones altas en níquel, tales como las aleaciones níquel-cobre Monel^{MC}. aleaciones basada en níquel, aleaciones basadas en níquel Hastelloy® e Inconel^{MC} aleaciones níquel-cromo y acero plaqueado con cobre.

Se cree que sin más elaboración, un experto en la técnica, usando la descripción aportada utilice la presente invención en toda su extensión. Por tanto, las realizaciones específicas siguientes han de considerarse oomo meramente ilustrativas y no constreñir el resto de la discusión en forma alguna.

25 Ejemplos

Preparación de catalizador 98% de cromo/2%de cobalto

Se preparó en 2000 ml de agua desionizada una solución de 784,30 g de Cr(NO₃)₃[9(H₂O)] (1,96 moles) y 11,64 g de Co(NO₃)₂[6(H₂O)] (0,040 moles). La solución se trató a gotas con 950 ml de amoniaco acuoso 7,4M hasta pH aproximadamente 8,5. La suspensión se agitó durante la noche y luego se evaporó a sequedad al aire a 110-
 30 120°C. El catalizador seco se calcinó al aire a 400°C durante 24 horas antes de usarlo

Procedimiento general para análisis de producto

El procedimiento general siguiente es ilustrativo del método usado para analizar los productos de la reacción de fluoración. Parte del efluente total del reactor se tomó como muestra para análisis de producto orgánico usando un cromatógrafo de gases equipado con un detector de masas selectivo (GC/MS). La cromatografía de gases utilizó
 35 un tubo de 6,1 m de largo y 0,32 cm de diámetro que contenía poliéter perfluorado Krytox® en un soporte de carbón inerte. Las condiciones de la cromatografía de gases eran 60°C para un período de mantenimiento de tres minutos seguido de programación de la temperatura a 200°C a una velocidad de 6°C/min.

Leyenda

243db es CF ₃ CHClCH ₂ Cl	244db es CF ₃ CHClCH ₂ F
40 245cb es CF ₃ CF ₂ CH ₃	245 fa es CF ₃ CH ₂ CHF ₂
1234 yl es CF ₃ =CH ₂	1233xf es CF ₃ CCI=CH ₂
1233zd es E- y Z-CHCl=CHCF ₃	1234ze es E- y Z-CHF=CHCF ₃
1243zf es CH ₂ =CHCF ₃	

Ejemplo 1-5

45 Fluoración de CF₃CHClCH₂Cl

El catalizador de 98%de cromo/2% de cobalto preparado antes (21,4 g, 15 ml -12 a +20 malla), (1,68 a 0,84 mm) se puso e un tubo de reactor de 1,58 cm de diámetro, de aleación de níquel Inconel^{MC} calentado en un baño de arena fluidizado. El catalizador se prefluoró por tratamiento con HF como sigue. El catalizador se calentó de 45°C a 175°C en corriente de nitrógeno (50 cc/min) en aproximadamente 1,5 h. Se admitió luego HF a un caudal de 50

5 cc/min durante 1,3 h a una temperatura de 175°C. Se bajo el caudal de nitrógeno en el reactor a 20 cc/min y se aumentó el caudal de HF a 80 cc/min; se mantuvo el caudal durante 0,3 h. Se aumento luego gradualmente la temperatura del reactor a 400°C durante 1 h. Después de este período, se paró el suministro de HF y nitrógeno y se llevó el reactor a la temperatura operativa deseada. durante 1,3 h. l caudal de nitrógeno del reactor a 20 cc/ min y se mantuvo durante 1,3 h a la temperatura de 175°C un caudal de 80 cc/min. Se mantuvo este caudal durante 0,3 h. Se aumentó luego la temperatura del reactor a la temperatura operativa deseada. Parte del efluente del reactor se analizó por GC/MS

10 Los resultados de CF₃CHClCH₂ sobre el catalizador de 98/2Cr/Co a arias temperaturas operativas y relaciones molares indicadas de HF y CF₃CHClCH₂Cl se muestran en los datos analíticos de la Tabla 1; los datos analíticos se dan en unidades % de área de GC. El volumen nominal de lecho de catalizador era 15 cc; el tiempo de contacto (CT) era de 15 segundos. El Ejemplo 1 se realizó en ausencia de catalizador.

Tabla 1

Fluorinación de HCFC-243db											
Ej.nª	Relación HF/2 43	Temp. °C	<u>1243zf</u>	<u>243 db</u>	<u>244db</u>	<u>1234yf</u>	<u>245cb</u>	<u>1233xf</u>	<u>1233zd</u>	<u>1234ze</u>	<u>245fa</u>
1	5/1	140	0,1	88,4	7,4	0	0	3,9	0	0	0
2	10/1	275	0	0,2	0,6	1,3	4,8	90,0	0	0,7	1,0
3	20/1	325	0	0	0	19,1	11,4	61,7	2,3	3,1	1,9
4	20/1	350	0	0	0	32,2	8,1	45,3	4,7	7,9	0,9
5	20/1	400	0	0	0	17,9	6,6	36,3	19,7	14,4	3,6

Ejemplo 6

Reacción de CF₃CHClCH₂Cl con HF en presencia de TaF₅

15 Se cargó un tubo de 210 ml de Hastelloy^{MC} C con 10,0 g (0,0599 moles) de HCFC-243db y 25,4 g (0,040 moles) de pentafluoruro de tántalo. Luego se cargó el tubo con 40,0 g (2,0 mol) de fluoruro de hidrógeno. Se calentó el tubo a 150°C y se mantuvo a 149°C-150°C durante 8 horas mientras que se sacudía. El tubo se enfrió luego a temperatura ambiente y se trató con 100 ml de agua. Se descargó el contenido del tubo y se recogió una pequeña capa orgánica y se neutralizó. La muestra era 91,1% de HCF-243db no convertido; los análisis de GC-MS de los
20 productos convertidos fueron como sigue:

Componente	% de área de GC
CF ₃ CF ₂ CH ₃	39,3
CF ₃ CH ₂ CHF ₂	5,5
C ₃ H ₃ ClF ₄	9,2
C ₃ H ₃ ClF ₄	27,6
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	2,9
CF ₃ CCl ₂ CH ₂ F	8,6
CF ₃ CH ₂ CHCl ₂	6,9

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir al menos un compuesto producto seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ y $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, que comprende:
- 5 hacer reaccionar al menos un material de partida seleccionado entre el grupo constituido por halopropanos de la fórmula $\text{CX}_3\text{CHClH}_2\text{X}$, halopropenos de la fórmula $\text{CClX}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de la fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en las que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl, con HF en una zona de reacción, opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración, para producir una mezcla de productos que comprende HF, HCl, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ y $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, e el que la relación molar de HF a la cantidad total de material de partida suministrado a la zona de reacción es al menos la cantidad estequiométrica, y
- 10 recuperar el al menos compuesto producto de la mezcla de producto.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que $\text{CF}_3\text{F}_2\text{CH}_3$ de la mezcla de productos se deshidrofluora para producir $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ adicional; y en el que se recupera $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, e el que $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ de la mezcla de productos se fluorar para producir al menos uno de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de productos comprende además $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y en el que se recupera $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ de la mezcla de productos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de productos comprende además $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y en el que se recupera una mezcla de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y se hace reaccionar además en condiciones de deshidrofluoración en presencia de un catalizador de deshidrofluoración para producir una mezcla que comprende
- 20 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de productos comprende además $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$, y en el que el $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ de la mezcla de productos se hacen reaccionar además con HF en la fase líquida en condiciones de fluoración en presencia de un catalizador de fluoración para producir una mezcla que comprende $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.
- 25 7. Un procedimiento para producir al menos un compuesto producto seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$, que comprende:
- hacer reaccionar al menos un material de partida seleccionado entre el grupo constituido por halopropanos de la fórmula $\text{CX}_3\text{CHClH}_2\text{X}$, halopropenos de la fórmula $\text{CClX}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de la fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en las que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl, con HF en una zona de
- 30 reacción, opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración, para producir una mezcla de productos que comprende HF, HCl, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$, en que la relación molar de HF a la cantidad total de material de partida suministrado a la zona de reacción es al menos la cantidad estequiométrica, y
- recuperar el al menos compuesto producto de la mezcla de producto.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1 o 7, en el que la mezcla de productos comprende $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, y en el que se recupera $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$.
9. El procedimiento de la reivindicación 1 o 7, en el que la mezcla de productos comprende $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, y en el que $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ de la mezcla de productos se deshidrofluora para producir $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ adicional.
10. El procedimiento de la reivindicación 1 o 7, en el que la mezcla de productos comprende $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$, y en el que $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ de la mezcla de productos se fluora para producir al menos uno de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ y
- 40 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$.
11. El procedimiento de la reivindicación 1 o 7, en el que la mezcla de productos comprende $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, y en el que $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ de la mezcla de productos se recupera.
12. El procedimiento de la reivindicación 1 o 7, en el que el catalizador de fluoración comprende al menos un componente que contiene cromo seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de alfa-cromo cristalino en el que de 0,05% en átomos a 6% en átomos de los átomos de cromo en la red de óxido de alfa-cromo está reemplazado por átomos de cobalto trivalente, y óxido de alfa-cromo cristalino, estando reemplazado de 0,05% en átomos a 6% en átomos de los átomos de cromo en la red de óxido de alfa-cromo por átomos de cobalto trivalente que ha sido tratado con un agente de fluoración.
- 45 13. Un procedimiento para producir al menos un producto seleccionado entre el grupo constituido por $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$

y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, que comprende:

5 hacer reaccionar a menos un material de partida del grupo constituido por halopropanos de la fórmula $\text{CX}_3\text{CHClH}_2\text{X}$, halopropenos de la fórmula $\text{CClX}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$ y halopropenos de la fórmula $\text{CX}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$, en las que cada X se selecciona independientemente entre el grupo constituido por F y Cl, con HF en una zona de reacción, opcionalmente en presencia de un catalizador de fluoración, para producir una mezcla de productos que comprende HF, HCl, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, en el que la relación molar de HF a la cantidad total de material de partida suministrado a la zona de reacción es al menos la cantidad estequiométrica, y

recuperar al menos el compuesto producto de la mezcla de producto.

14 Una composición que comprende:

- 10 (a) $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ y
- (b) HF, en el que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$.

15. Una composición que comprende:

- (a) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ y
- 15 (b) HF, en el que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.