(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 638 848**

(51) Int. Cl.:

B01J 37/26	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)
C07C 21/18	(2006.01)
B01J 23/86	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
B01J 21/04	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2009** **PCT/IB2009/005092**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2009** **WO09118630**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2009** **E 09724301 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017** **EP 2271605**

(54) Título: **Método para la preparación de compuestos fluorados**

(30) Prioridad:

28.03.2008 FR 0801729

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.10.2017

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

(72) Inventor/es:

DEVIC, MICHEL y
WENDLINGER, LAURENT

(74) Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 638 848 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).

Método para la preparación de compuestos fluorados

Descripción

CAMPO DE LA INVENCIÓN

[0001] La invención se refiere a un proceso de producción de compuestos fluoroquímicos, en particular el compuesto fluorado 1234yf.

ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS

[0002] Los hidrofluorocarbonos (HFC) y particularmente hidrofluoroolefinas, tales como 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) son compuestos conocidos por sus propiedades refrigerantes y de fluidos de transferencia de calor, de extinción, de propulsión, agentes espumantes, dieléctricos gaseosos, medio de polimerización o de monómero, soportes fluidos, agentes abrasivos, agentes de secado y fluidos de soplado para la unidad de producción de energía. A diferencia de los CFC y HCFC, que son potencialmente peligrosos para la capa de ozono, los HFO no contienen cloro y por lo tanto no suponen ningún problema para la capa de ozono.

[0003] Se conocen varios procesos de fabricación 1234yf.

[0004] WO2008/002499 da a conocer un procedimiento para producir una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234ze) por la pirólisis de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb). Las temperaturas utilizadas se describen como 450°C a 900°C y por lo general 600°C a 750°C que son las temperaturas utilizadas en los ejemplos. Para la conversión 245eb superior del 50%, la proporción de productos 1234yf: 1234ze es de aproximadamente 1,3 a 1,4.

[0005] El documento WO 2008/002500 da a conocer un procedimiento para producir una mezcla de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO 1234ze) por conversión catalítica de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC 245eb) a un catalizador de deshidrofluoración. El catalizador de deshidrofluoración preferido es fluorado alúmina o fluoruro de aluminio (oxifluoruro y fluoruro de aluminio), el catalizador utilizado en el ejemplo es oxifluoruro de aluminio. También se describen catalizadores de deshidrofluoración seleccionados de entre los óxidos, fluoruros y oxifluoruros de diferentes metales, incluyendo el cromo y el níquel. No se dan ejemplos de estos catalizadores. Las temperaturas utilizadas se describen por ser de 200°C a 500°C, y en general de 300°C a 450°C, se obtiene la conversión más alta a 400°C y en los ejemplos. Para la conversión de 245eb superior del 50%, la relación de productos 1234yf: 1234ze es de aproximadamente 1,9-2,0.

[0006] Las dos aplicaciones antes mencionadas se dirigen por lo tanto a la producción de una mezcla que contiene una parte sustancial de producto 1234ze.

[0007] El documento WO 2007/056194 describe la preparación de HFO mediante la conversión de un compuesto de fórmula (I) CF_3CHXCH_2X en un compuesto de fórmula (II) CF_3CZCHZ, en el que X es independientemente Cl o F, y Z es independientemente H o F. Se observa que la selectividad de ciertos compuestos, tales como, en particular, tetrafluoropropeno, e incluso más preferiblemente HFO-1234yf y/o HFO-1234ze, y al menos 70%, preferiblemente al menos 80%. La reacción tiene lugar en la fase gaseosa sobre un catalizador. Los catalizadores descritos en esta solicitud son catalizadores por ejemplo $FeCl_3$, oxifluoruro de cromo, Ni (incluyendo malla de malla Ni), $NiCl_2$, CrF_3, y sus mezclas. Otros catalizadores descritos están soportados sobre carbono, los catalizadores basados en antimonio, catalizadores de aluminio (tales como AlF_3 y Al_2O_3), paladio, platino, rodio y rutenio. Una realización preferida es la preparación de 1234yf por deshidrohalogenación 245eb, incluyendo catalizador a base de níquel, carbono o una combinación de los mismos. La temperatura indicada como adecuada es de entre 450°C y 600°C. Todavía se indica una conversión de al menos 50% y una selectividad en 1234yf de al menos 70%, preferiblemente al menos 80% y más preferiblemente al menos 90%. Ejemplos 1-16 de WO2007/056194 dan más catalizadores y condiciones de temperatura para la reacción, con conversiones y selectividades variables. Un catalizador igual, el aumento de la temperatura conduce a un aumento de la conversión, pero acompañado por una disminución concomitante en la selectividad, lo que afecta el rendimiento en 1234yf.

[0008] WO2008/030440 da a conocer un método que comprende una primera etapa de hidrogenación de 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (1225ye) en 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (245eb), que luego se deshidrohalogena para producir el producto 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno deseado (1234yf). El catalizador utilizado en la reacción de deshidrohalogenación se selecciona del grupo que consiste en fluoruro de aluminio; alúmina gamma; alúmina fluorada; fluoruro metálico sobre alúmina; metales sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, zinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, oxifluoruros de cromo, y trifluoruro de cromo cúbico; carbono, carbono lavado con ácido, carbón activado, materiales de carbono tridimensionales; y el compuesto metálico soportado sobre carbón; siendo en forma de óxido, fluoruro u oxifluoruro de al menos un metal del grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro del metal, cobalto, rodio, níquel, cobre, zinc, y mezclas de los

mismos. Los ejemplos incluyen como metal una mezcla Cr/Co La conversión obtenida es aproximadamente 50% a una temperatura de 250°C y un tiempo de contacto 30 segundos.

[0009] El documento WO2007/056128 describe la reacción de deshidrohalogenación de compuestos de fórmula (I) $CF_3CF_nCH_mX_{am}$ en un compuesto de fórmula (II) $CF_3CZ=CHZ$. Esta reacción se lleva a cabo, en particular, en presencia de un agente reductor, hidrógeno.

[0010] Del mismo modo, sabemos que las reacciones de deshidrofluoración 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano (HFC 236ea) en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye).

[0011] El documento US-P-5.396.000 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrohalogenación catalítica 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye), seguido por hidrogenación para producir el compuesto del título. La deshidrohalogenación de 236ea en 1225ye se lleva a cabo en la fase gaseosa sobre un catalizador a base de alúmina fluorada. La selectividad en 1225ye no está indicada.

[0012] US-P-5.679.875 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano por deshidrohalogenación catalítica de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (236ea) 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno-1 (1225ye), seguido por hidrogenación para producir el compuesto del título. Las reacciones se realizan en la fase de gas. El catalizador de deshidrohalogenación es el oxifluoruro de óxido o de cromo III, o carbono. El oxígeno se puede añadir a la corriente de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano para mantener la actividad catalítica con el tiempo. Las selectividades son altas, pero la conversión no siempre es muy alta.

[0013] El documento EP-A-974571 da a conocer un método de deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en 1,1,1,3-tetrafluoro-2-propeno.

[0014] Por tanto, existe una necesidad de un procedimiento para preparar 1234yf y 1225ye de 245eb y 236ea, respectivamente, y con alta selectividad a alta conversión y por lo tanto de alta eficiencia. También hay una necesidad de un proceso catalítico con una alta productividad.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

[0015] La invención por lo tanto proporciona un procedimiento de deshidrofluoración selectivo en un catalizador mixto a base de cromo y níquel sobre un soporte de base de aluminio.

[0016] La invención proporciona además un método de deshidrofluoración de un compuesto de fórmula (I) CF_3-CHF-CHFX, en el que X es hidrógeno en un compuesto de fórmula (II) CF_3-CF=CHX, en un catalizador mixto a base de cromo y níquel sobre un soporte de base de aluminio.

[0017] De acuerdo con realizaciones:

- el compuesto de fórmula (I) es el compuesto de fórmula (Ib) CF_3-CHF-CH_2-F y el compuesto de fórmula (II) es el compuesto de fórmula (IIb) CF_3-CF=CH_2.
- el catalizador mixto comprende un óxido, un haluro o un oxihaluro de cromo en una mezcla con un óxido, un haluro o un oxihaluro de níquel.
- el catalizador de mezclado comprende un oxifluoruro de fluoruro o de cromo en mezcla con un fluoruro de níquel o de oxifluoruro.
- el sustrato a base de aluminio es un haluro u oxihaluro de aluminio.
- el sustrato a base de aluminio es un fluoruro de aluminio o de oxifluoruro.
- el catalizador comprende en peso de 0,5 a 20% de cromo y del 0,5 al 20% de níquel, estando presentes estos elementos en una relación molar entre 0,5 y 5.
- el proceso se lleva a cabo en la fase gas.
- el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 150°C y 600°C, preferiblemente entre 300 y 500°C y ventajosamente entre 300 y 400°C.
- el método se implementa con un tiempo de contacto de entre 0,1 y 100 segundos, preferiblemente entre 1
- y 50 segundos, y ventajosamente entre 2 y 20 segundos.
- el proceso se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, la relación molar H_2/1,1,1,2,3-pentafluoropropano estando comprendido entre 0,3 y 30, especialmente entre 0,5 y 20, preferentemente entre 1 y 10.

[0018] La invención también proporciona un uso de un catalizador y de níquel mixto a base de cromo sobre un soporte de aluminio como catalizador de la reacción de deshidrofluoración selectiva.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES

[0019] La invención usa un catalizador mixto de cromo y níquel.

[0020] Este catalizador mixto contiene tanto cromo como níquel. La relación molar Cr: Ni, con respecto al elemento metal, está generalmente comprendida entre 0,5 y 5, por ejemplo entre 0,7 y 2, en particular cerca de 1. El catalizador puede contener en peso de 0,5 a 20% de cromo y 0,5 a 20% de níquel y, preferiblemente, entre 2 y 10% de cada uno de los metales.

[0021] El metal puede estar presente en forma metálica o en forma de derivados, en particular óxido, haluro o oxihaluro, estos derivados, en particular, haluro y oxihaluro, se obtienen por la activación del metal catalítico. Aunque no se requiere la activación del metal, se prefiere.

[0022] El soporte se basa en el aluminio. Se puede mencionar varios portadores posibles, tales como alúmina, alúmina activada o derivados de aluminio. Estos compuestos de aluminio son en particular haluros u oxihaluros de aluminio, que se describen por ejemplo en US-P-4.902.838, u se obtienen por el proceso de activación descrito a continuación.

[0023] El catalizador puede comprender cromo y níquel en una forma no activada o forma activada, en un soporte que también se ha sometido a la activación de metal o no.

[0024] El catalizador se puede preparar a partir de alúmina (generalmente llamada una alúmina activada; esta alúmina activada es una alúmina de alta porosidad, y es distinta de la alúmina al haber sufrido el tratamiento de activación de metal). En un primer paso de alúmina se convierte en fluoruro de aluminio o una mezcla de fluoruro de aluminio y alúmina, por fluoración usando aire y el ácido fluorhídrico, el índice de conversión de alúmina en fluoruro de aluminio depende principalmente de la temperatura a la que se realiza la fluoración a alúmina (por lo general entre 200°C y 450°C, preferiblemente entre 250°C y 400°C). El soporte se impregna entonces con soluciones acuosas de cromo y sales de níquel o el uso de soluciones acuosas de ácido crómico, sal de níquel y metanol (como un agente reductor para el cromo). Las sales de cromo y níquel se pueden emplear, cloruros, u otras sales tales como, por ejemplo, oxalatos, formiatos, acetatos, nitratos y sulfatos o dicromato de níquel, siempre que estas sales son solubles en la cantidad de agua capaz de ser absorbida por el soporte. El catalizador también se puede preparar por impregnación directa de alúmina (que por lo general está habilitado) usando soluciones de los compuestos de cromo y níquel mencionados anteriormente. En este caso, la conversión de al menos una parte (por ejemplo 70% o más) de la alúmina a fluoruro de aluminio u oxifluoruro de aluminio se realiza durante la etapa de activación de metal del catalizador.

[0025] Las alúminas activadas que pueden usarse para la preparación del catalizador son productos conocidos comercialmente disponibles. Se preparan generalmente por calcinación de hidrato de alúmina (hidróxidos de aluminio) a una temperatura entre 300°C y 800°C. Aluminas (activadas o no) pueden contener niveles significativos (hasta 1000 ppm) de sodio sin perjudicar el rendimiento catalítico.

[0026] Preferiblemente, pero sin que sea necesario, el catalizador está condicionado o activado, es decir, transformado en componentes activos y estables (para condiciones de reacción) mediante la activación de dicha operación preliminar. Este tratamiento puede llevarse a cabo ya sea "in situ" (en el reactor de deshidrofluoración) o en un aparato adecuado diseñado para soportar condiciones de activación.

[0027] La etapa de activación comprende generalmente las siguientes etapas:

- Una etapa de secado. Esta etapa de secado se lleva a cabo a alta temperatura (250°C a 450°C, preferiblemente 300°C a 350°C) generalmente en una corriente de nitrógeno o aire. Este paso puede estar opcionalmente precedido por una primera etapa de una primera etapa de secado a baja temperatura (100°C a 150°C, preferiblemente 110°C a 120°C) en presencia de aire o nitrógeno. La duración de la etapa de secado puede estar entre 1 y 50 horas.
- Un paso de fluoración. Esta etapa de fluoración se lleva a cabo a baja temperatura (180°C a 350°C) utilizando una mezcla de ácido fluorhídrico y nitrógeno, mediante el control del contenido de HF de manera que la temperatura no supere los 350°C. La duración de la etapa de fluoración puede estar entre 1 y 50 horas.
- Opcionalmente una etapa de acabado bajo una corriente de ácido fluorhídrico puro o diluido con nitrógeno a una temperatura de hasta 450°C. La duración de la etapa de acabado puede ser de entre 1 y 15 horas.

[0028] Durante esta operación, el precursor de catalizador (por ejemplo, haluros de níquel y de cromo, cromato o dicromato de níquel, óxido de cromo) se convierten a los fluoruros y/o oxifluoruros correspondientes, lo que resulta en una liberación de agua y/o ácido clorhídrico. Los elementos de análisis químicos (cromo, níquel, flúor, aluminio, oxígeno), después de esta activación, permiten verificar la composición mineral del catalizador.

[0029] Tal catalizador se describe en el documento EP-A-486 333, especialmente página 3, líneas 11-48, Ejemplos 1A, 2A y 4A, pasajes a los que se hace referencia. Este catalizador se usa en este documento como un catalizador de fluoración en una reacción catalítica de fluoración de 1-cloro-2,2,2-trifluoro-etano (133a) con gas HF para producir tetrafluoro-1,1,1,2-etano (134a).

[0030] La reacción de deshidrofluoración es la reacción en la que se elimina HF a partir de un compuesto de partida, lo que lleva a la creación de un doble enlace en el compuesto final. La reacción se considera selectiva en el sentido de que el compuesto de partida (típicamente un compuesto de hidrofluorocarbono que tiene hasta 4 átomos de carbono) tiene una estereoquímica tal que la eliminación de HF conduce a al menos dos isómeros de posición. Los compuestos de fluorocarbonos iniciales son, en particular los que comprenden un grupo trifluorometilo terminal.

[0031] La reacción de deshidrofluoración es la reacción de deshidrofluoración de un compuesto de fórmula (I) CF_3-CHF-CHFX, en el que X es hidrógeno en un compuesto de fórmula (II) CF_3-CF=CHX.

[0032] De acuerdo con una primera forma de realización, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto de fórmula (Ia) CF_3-CHF-CHF_2 (236ea) y el compuesto de fórmula (II) es el compuesto de fórmula (IIa) CF_3CF=CHF (1225ye).

[0033] De acuerdo con una segunda forma de realización, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto de fórmula (Ib) CF_3CH_2F-CHF- (245eb) y el compuesto de fórmula (II) es el compuesto de fórmula (IIb) CF_3-CF=CH_2 (1234yf).

[0034] La reacción de deshidrofluoración se lleva a cabo por lo general en la fase de gas.

[0035] El catalizador puede estar presente en cualquier forma adecuada, por ejemplo en forma de lecho fijo o fluidizado, preferiblemente en lecho fijo. La dirección del flujo puede ser de arriba hacia abajo o de abajo hacia arriba.

[0036] La temperatura puede estar entre 150°C y 600°C, preferiblemente entre 300 y 500°C y, ventajosamente, entre 300 y 400°C.

[0037] La presión puede estar atmosférica o inferior o superior a la presión atmosférica.

[0038] El tiempo de contacto (relación entre el volumen del catalizador y el flujo total de la carga) es en general entre 0,1 y 100 segundos, preferiblemente entre 1 y 50 segundos, en particular para la 236ea y ventajosamente entre 2 y 20 segundos, en particular para 245eb.

[0039] Un gas diluyente (nitrógeno, helio o argón) se puede utilizar en la reacción. El hidrógeno también se puede inyectar, por ejemplo, de manera continua, o de manera discontinua. La relación molar H_2/245eb puede variar dentro de amplias medidas, en particular entre 0,3 y 30, especialmente entre 0,5 y 20, preferentemente entre 1 y 10.

[0040] La reacción se lleva a cabo en un reactor dedicado a las reacciones que implican halógenos. Tales reactores son conocidos por el experto en la materia, y pueden incluir revestimientos internos a base, por ejemplo, de Hastelloy®, Inconel®, monel® o fluoropolímeros. El reactor también puede comprender medios de intercambio de calor, si es necesario.

[0041] La alimentación de reactante puede generalmente ser continua, o puede ser escalonada según sea apropiado.

[0042] El producto de la reacción, especialmente que contiene 1234yf HF y cualquier subproducto y producto sin reaccionar de partida se separa convencionalmente. Los potenciales reactivos que no han reaccionado se reciclan de manera ventajosa para el proceso.

[0043] En el método, la conversión fue más de 50%, preferiblemente más de 70% y preferiblemente más de 80%. La selectividad es muy alta, generalmente más de 80%, preferiblemente más de 90% y preferiblemente más de 95%. El rendimiento es por lo general por encima de 80%.

[0044] Se recuerda que:

- la tasa de conversión es el % del material de partida que se hace reaccionar (número mol de producto de partida que se ha reaccionado/número de moles de material de partida introducido);
- la selectividad del producto deseado es la relación de número de moles del producto deseado formado/número de moles de material de partida reaccionado;
- el rendimiento del producto deseado es el número de relación molar del producto deseado formado/número de moles de material introducido de partida, el rendimiento del producto deseado puede definirse adicionalmente como el producto de conversión y selectividad.
- el tiempo de contacto es la inversa de la velocidad espacial VVH (o GHSV en Inglés)
- la velocidad espacial es la relación entre el flujo de volumen total del volumen del lecho catalítico, en las condiciones normales de temperatura y presión.

EJEMPLOS

[0045] Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1. Preparación del catalizador.

[0046] El catalizador utilizado es un catalizador Ni-Cr/AlF_3 preparado del siguiente modo.

[0047] En un evaporador rotatorio se colocó 343 g de soporte obtenido en una etapa precedente por fluoración de alúmina GRACE HSA en un lecho fijo a 280ºC usando aire y ácido fluorhídrico (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en el aire). La alúmina de partida GRACE HSA tiene las siguientes características fisicoquímicas:

- forma: bolas de 0,5-2 mm de diámetro
- área de superficie BET: 220 m^2/g
- volumen poroso: 1,3 cm^3/g

[0048] Se preparó por otro modo dos soluciones acuosas separadas:

(a) solución crómica suplementada con cloruro de níquel que contiene:

- anhídrido crómico	55 g
- cloruro de níquel hexahidratado	130 g
- agua	63 g

(b) solución metanólica que contiene:

- metanol	81 g
- agua	8 g

[0049] Estas dos soluciones se introducen simultáneamente a una temperatura de 40°C bajo presión atmosférica y aproximadamente 2 horas, en el apoyo en agitación. Después de una etapa de maduración con nitrógeno, el catalizador se secó bajo nitrógeno y luego a vacío a 65°C y luego a 90°C durante 6 horas.

[0050] Se cargaron 500 g de un sólido impregnado en un reactor tubular de inconel. El catalizador se seca primero a baja temperatura bajo barrido con nitrógeno y luego a 320°C a presión atmosférica. Se hace entonces fluorado en presencia de una mezcla de ácido fluorhídrico/nitrógeno (concentración en volumen de 5 a 10% de este ácido en nitrógeno) a 320°C y luego a 390°C. A continuación, se corta la energía de RF. El barrido de nitrógeno se mantiene durante 15 minutos a 390°C y el catalizador se enfría a 60°C bajo barrido de nitrógeno.

[0051] Las características del catalizador después de la activación son las siguientes:

- área de superficie BET: 40 m^2/g
- volumen poroso: 0,4 cm^3/g
- composición química en peso:

  - Al: 25%
  - F: 58%
  - Cr: 5,3%
  - Ni: 6,4%

Ejemplo 2. Deshidrofluoración de 245eb.

[0052] Un reactor que tiene un volumen de 50 cm^3 de diámetro interno de 2,1 cm, que contiene 20 g de catalizador del Ejemplo 1 en forma de un lecho fijo con una altura de 6,5 cm. La presión de una atmósfera. El reactivo se mezcla con hidrógeno y se alimenta al reactor, precalentado a la temperatura de reacción. Una muestra del gas efluente se analiza a continuación mediante cromatografía de gases.

[0053] Entonces obtenemos los siguientes resultados (RM significa relación molar).

Temperatura	Tiempo de contacto	RM H_2/245eb	Conversión	Selectividad 1234yf	Selectividad 1234ze	Productividad 1234yf kg/h/m^3 cata
377°C	8,8 seg	1,4	99,8%	89,6%	9,1%	773

[0054] Tenga en cuenta que la productividad con el catalizador mixto es muy alta, garantizando al mismo tiempo la conversión y alta selectividad muy elevada.

Ejemplo 3. Deshidrofluoración de 245eb a 1234yf.

[0055] Un reactor que tiene un volumen de 25 cm^3 que contiene 10 g de catalizador del Ejemplo 1 en forma de un lecho fijo. La presión es de una atmósfera.

[0056] Esto da los siguientes resultados (RM significa relación molar).

Temperatura	Tiempo de contacto	RM H_2/245eb	Conversión	Selectividad 1234yf	Selectividad 1234ze	Productividad 1234yf kg/h/m^3 cata
373°C	8,9 seg	3	87%	90%	9%	436

[0057] Se observa además que la productividad con el catalizador mezclado es muy alta, asegurando al mismo tiempo la conversión y también selectividad muy alta.

Reivindicaciones

1. Procedimiento de deshidrofluoración selectiva de un compuesto de fórmula (Ib) CF_3-CHF-CH_2F a un compuesto de fórmula (IIb) CF_3-CF=CH_2, sobre un catalizador mixto a base de cromo y níquel sobre un soporte a base de aluminio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador mixto comprende un óxido, haluro u oxihaluro de cromo en una mezcla con un óxido, haluro u oxihaluro de níquel.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el catalizador mixto comprende un fluoruro o oxifluoruro de cromo en una mezcla con un fluoruro o oxifluoruro de níquel.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el soporte a base de aluminio es un haluro o oxihaluro de aluminio.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en el que el soporte a base de aluminio es un fluoruro u oxifluoruro de aluminio.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador comprende en peso 0,5 a 20% de cromo y 0,5 a 20% de níquel, estando estos elementos presentes de acuerdo con una relación molar entre 0,5 y 5.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, realizado en fase gaseosa.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, realizado a una temperatura comprendida entre 150°C y 600°C, preferiblemente entre 300 y 500°C y ventajosamente entre 300 y 400°C.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, realizado con un tiempo de contacto comprendido entre 0,1 y 100 segundos, preferiblemente entre 1 y 50 segundos y ventajosamente entre 2 y 20 segundos.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, implementado en presencia de hidrógeno, estando la relación molar H_2/1,1,1,2,3-pentafluoropropano comprendida entre 0,3 y 30, en particular entre 0,5 y 20, ventajosamente entre 1 y 10.

11. Uso de un catalizador mixto a base de cromo y níquel sobre un soporte basado en aluminio como catalizador para una reacción de deshidrofluorción selectiva de un compuesto de fórmula (Ib) CF_3-CHF-CH_2F, a un compuesto de fórmula (IIb) CF_3-CF=CH_2.