(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 714 752**

(51) Int. Cl.:
C07C 17/25 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2015** **PCT/US2015/043964**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016** **WO16025288**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2015** **E 15750575 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 3180299**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ZE) por deshidrofluoración**

(30) Prioridad:

14.08.2014 US 201462037138 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2019

(73) Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street D7028
Wilmington, DE 19801, US

(72) Inventor/es:

PENG, SHENG y
NAPPA, MARIO JOSEPH

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 714 752 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 E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ZE) por deshidrofluoración

Campo de la invención

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

Descripción de la técnica relacionada

La industria del fluorocarbono ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes de reemplazo para los clorofluorocarbonos (CFC) que agotan la capa de ozono y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que se están eliminando gradualmente como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para muchas aplicaciones ha sido la comercialización de compuestos de hidrofluorocarbono (HFC) para su uso como refrigerantes, disolventes, agentes extintores de incendios, agentes de expansión y propelentes. Estos nuevos compuestos, tal como los refrigerantes HFC, siendo el HFC-134a y HFC-125 los más utilizados en la actualidad, tienen un potencial cero de agotamiento de ozono y, por lo tanto, no se ven afectados por la eliminación reguladora actual como resultado del Protocolo de Montreal.

Además de los problemas sobre el agotamiento de la capa de ozono, el calentamiento global es otro problema medioambiental en muchas de estas aplicaciones. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones que cumplan con las normas de agotamiento del ozono y que tengan un bajo potencial de calentamiento global. Se cree que ciertas hidrofluoroolefinas cumplen ambos objetivos. Por lo tanto, existe la necesidad de procedimientos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluoroolefinas que no contengan cloro y que también tengan un bajo potencial de calentamiento global.

HFC-1234yf ($CF_3CF = CH_2$) y HFC-1234ze ($CF_3CH = CHF$), ambos con ningún agotamiento de ozono y bajo potencial de calentamiento global, han sido identificados como refrigerantes potenciales. El documento de patente de EE. UU. publicado nº. 2006/0106263 A1 describe la producción de HFC-1234yf mediante una deshidrofluoración catalítica en fase de vapor de $CF_3CF_2CH_3$ o CF_3CHFCH_2F, y de HFC-1234ze (mezcla de isómeros E y Z) mediante una dehidrofluoración catalítica en fase de vapor de $CF_3CH_2CHF_2$.

La deshidrofluoración catalítica de hidrofluorocarbonos para producir hidrofluoroolefinas se lleva a cabo normalmente en la fase de vapor usando un catalizador de deshidrofluoración. Los catalizadores de deshidrofluoración en fase de vapor son bien conocidos en la técnica. Estos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, compuestos metálicos sobre fluoruro de aluminio, compuestos metálicos sobre alúmina fluorada; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados, y trifluoruro de cromo cúbico; óxidos, fluoruros, y oxifluoruros de magnesio, cinc y mezclas de magnesio y cinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; carbono, carbón lavado con ácido, carbón activado, materiales carbonosos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros, y oxifluoruros de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, cinc, y mezclas de los mismos. De modo alternativo, las deshidrofluoraciones se pueden llevar a cabo en la fase líquida a través de la reacción con disoluciones acuosas o alcohólicas de compuestos cáusticos, tales como el hidróxido de potasio, o el hidróxido de sodio.

La deshidrofluoración catalítica de HFC-245fa produce en general una mezcla tanto del isómero E como del isómero Z de HFC-1234ze. Dependiendo del catalizador particular elegido, la cantidad del isómero Z puede variar entre el 15 y el 23%. La deshidrofluoración en la fase líquida usando disoluciones acuosas de compuestos cáusticos u otras bases fuertes también produce mezcla de ambos isómeros. A pesar de que la relación de los dos isómeros se puede desplazar un poco por la temperatura, se forma en general aproximadamente del 13-15% del isómero Z. Puesto que el isómero E es el más útil para las aplicaciones de refrigeración, después de la separación del isómero E del isómero Z, el isómero Z suele ser, o bien isomerizado al isómero E en una etapa separada, o bien convertido de nuevo en 245fa mediante la adición de fluoruro de hidrógeno. Ambas alternativas requieren etapas adicionales que añaden coste.

Existe una necesidad continua de procedimientos de fabricación más selectivos y eficientes para la producción de HFC-1234ze y HFC-1234yf.

Compendio

Se describe un método para producir un fluoropropeno de fórmula $CF_3CH=CHF$, que comprende poner en contacto una mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y Z-, 1,3,3,3- tetrafluoropropeno en fase gaseosa con un catalizador que comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste de Cr_2O_3 fluorado o Cr/Ni sobre alúmina fluorada, opcionalmente en presencia de un gas que contiene oxígeno, para formar una mezcla que comprende Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y opcionalmente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar, en donde dicha mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno comprende al menos 7% en peso de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, separar el E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del isómero Z y cualquier

1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar, si está presente, y devolver dicho Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno para ser alimentado al reactor con 1,1,1,3,3-pentafluoropropano adicional.

Descripción detallada

Se describe un método para producir un fluoropropeno. de fórmula $CF_3CH=CHF$, que comprende poner en contacto una mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en fase gaseosa con un catalizador que comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en Cr_2O_3 fluorado o Cr/Ni sobre alúmina fluorada, opcionalmente en presencia de un gas que contiene oxígeno, para formar una mezcla que comprende Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y opcionalmente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar, separar el E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del isómero Z y cualquier 1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar, si está presente, y devolver dicho Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno para ser alimentado al reactor con 1,1,1,3,3-pentafluoropropano adicional.

Las reacciones de deshidrofluoración son bien conocidas en la técnica. Se ha estudiado particularmente la deshidrofluoración de HFC-245fa. Se conocen tanto el procedimiento en fase gaseosa como el procedimiento en fase líquida. El 1,3,3,3-Tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) existe tanto como un isómero Z como un isómero E sobre el doble enlace. Los procedimientos tanto en fase gaseosa como en fase líquida son conocidos por producir una mezcla tanto de isómero Z como de isómero E, predominando el isómero E. La selectividad para la producción del isómero Z puede variar de aproximadamente el 10% a aproximadamente el 23%, dependiendo de la temperatura, y elección del catalizador. El punto de ebullición del isómero E a 1 atm (101 kPa) es de aproximadamente -19ºC, mientras que el punto de ebullición del isómero Z es de aproximadamente +9ºC. Para muchos usos, se prefiere el isómero E. Con el fin de minimizar las pérdidas de rendimiento en forma del generalmente no deseado isómero Z, se hace necesario añadir una etapa de isomerización para isomerizar el isómero Z al isómero E, o añadir una etapa de fluoración para convertir el Z-1234ze de nuevo en el HFC-245fa.

Se han descrito con anterioridad muchos aspectos y realizaciones que se proporcionan sólo a modo de ejemplo, aunque no de forma limitativa. Después de leer esta memoria descriptiva, los expertos en la técnica apreciarán que son posibles otros aspectos y realizaciones que no supongan variación alguna en el alcance de la invención.

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

Las deshidrofluoraciones son conocidas en la técnica, y se llevan a cabo preferiblemente en la fase de vapor. La reacción de deshidrofluoración se puede llevar a cabo en cualquier recipiente de reacción o reactor adecuado, pero debe ser construido preferiblemente con materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno, tal como el níquel y sus aleaciones, incluidas Hastelloy, Monel, e Inconel, o recipientes revestidos con fluoropolímeros. Estos pueden ser de un solo tubo, o múltiples tubos llenos de un catalizador de deshidrofluoración.

Los catalizadores útiles para el procedimiento incluyen catalizadores basados en cromo tal como el óxido de cromo fluorado, pudiendo ser el catalizador no soportado, o soportado sobre un soporte tal como carbón activado, grafito, grafito fluorado, o alúmina fluorada. El catalizador de cromo se puede usar solo, o en presencia de un cocatalizador seleccionado de níquel, cobalto, o sal de manganeso o de cinc. En una realización, un catalizador de cromo es óxido de cromo de alta superficie específica, o de cromo/níquel sobre alúmina fluorada ($Cr/Ni/AlF_3$), cuya preparación se describe en la patente europea EP 486.333. En otra realización, el catalizador es el catalizador de verde Guignet fluorado. Los catalizadores de cromo se activan preferiblemente antes del uso, en general mediante un procedimiento por el que el catalizador se calienta de 350 a 400ºC bajo un flujo de nitrógeno durante un período de tiempo, después de lo cual el catalizador se calienta bajo un flujo de HF y nitrógeno o aire durante un período adicional de tiempo.

En una realización, el verde de Guignet del catalizador de verde Guignet activado con flúor utilizado en la presente invención se prepara mediante la reacción (fusión) de ácido bórico con dicromato de metal alcalino a una temperatura de 500ºC a 800ºC, seguido de hidrólisis del producto de reacción, por lo que dicho verde Guignet contiene boro, metal alcalino, y agua de hidratación. Los dicromatos de metales alcalinos habituales son los dicromatos de Na y/o K. La reacción es seguida típicamente por las etapas de enfriamiento del producto de reacción en aire, trituración de este sólido para producir un polvo, seguido de hidrólisis, filtrado, secado, molienda y cribado. El verde Guignet es verde azulado, pero se conoce principalmente como un pigmento verde, por lo que el pigmento es comúnmente referido como verde Guignet. Cuando se utiliza como un catalizador, también es referido como verde Guignet como se describe en la patente de EE. UU. 3.413.363. En la patente de EE. UU. 6.034.289, los catalizadores de Cr_2O_3 se describen como que están preferiblemente en la forma alfa, y el verde Guignet también se describe como un pigmento verde disponible en el mercado que tiene la composición: Cr_2O_3 del 79-83%, H_2O del 16-18% en peso, B_2O_5 del 1,5 al 2,7% (oración que une las columnas 2 y 3) que se pueden convertir a la forma alfa (col. 3, l. 3). La patente de EE.UU. 7.985.884 reconoce la presencia de metales alcalinos del verde Guignet en la composición de verde Guignet descrita en el Ejemplo 1: 54,5% de Cr, 1,43% de B, 3.400 ppm de Na, y 120 ppm de K.

La forma física del catalizador no es crítica y puede, por ejemplo, incluir pellets, extrudados, polvos, o gránulos. La activación con fluoruro del catalizador se lleva a cabo preferiblemente en la forma final del catalizador.

En una realización, los autores de la presente invención han descubierto que alimentar una mezcla de HFC-245fa y al menos aproximadamente el 10% en peso del isómero Z de HFO-1234ze a un reactor de deshidrofluoración en presencia de un gas que contiene oxígeno puede suprimir la formación de isómero Z adicional de modo que el HFC-245fa convertido por deshidrofluoración produzca sustancialmente sólo EHFO-1234ze. Alimentar menos de aproximadamente el 10% dará como resultado Alguna supresión de la formación de Z- adicional. 1234ze. Una alimentación superior a aproximadamente el 10% en peso de Z-1234ze sencillamente da como resultado la presencia de material adicional que debe ser separado y reciclado. La cantidad de Z-1234ze necesaria para suprimir más formación de producto de isómero Z depende en cierta medida de la conversión. A una conversión del 70% de 245fa, se requiere aproximadamente del 10-11% de isómero Z en la alimentación. A una conversión del 80%, se requiere aproximadamente un 13% de isómero Z en la alimentación.

En una realización, el recipiente de reacción se puede mantener a una temperatura entre 200ºC y 375ºC. En otra realización, el recipiente de reacción se puede mantener a una temperatura entre 250ºC y 350ºC. En otra realización más, el recipiente de reacción se puede mantener a una temperatura entre 275ºC y 325ºC.

La presión de reacción puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. En una realización, la reacción se lleva a cabo a una presión de 14 a 100 psig (de 96 a 689 kPa). En otra realización, la reacción se lleva a cabo a una presión de 14 a 60 psig (de 96 a 414 kPa). En otra realización más, la reacción se lleva a cabo a una presión de 40 a 85 psig (de 276 a 586 kPa). En otra realización más, la reacción se lleva a cabo a una presión de 50 a 75 psig (de 346 a 517kPa). En general, el aumento de la presión en el reactor por encima de la presión atmosférica actuará aumentando el tiempo de contacto de los reactantes en el procedimiento. Un mayor tiempo de contacto aumentará necesariamente el grado de conversión, sin tener que aumentar la temperatura.

Dependiendo de la temperatura del reactor, y del tiempo de contacto, la mezcla de producto del reactor contendrá cantidades variables de HFC-245fa sin reaccionar. El E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se separa luego del Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, fluoruro de hidrógeno, y cualquier HFC-245fa sin reaccionar, que luego se reciclan de vuelta al reactor con HFC-245fa adicional. El fluoruro de hidrógeno se puede retirar limpiando, al pasar el efluente de reactor a través de una disolución de compuesto cáustico acuoso, o el fluoruro de hidrógeno se puede retirar por destilación.

En una realización, la alimentación del reactor se precalienta en un vaporizador a una temperatura de aproximadamente 30ºC a aproximadamente 100ºC. En otra realización, la alimentación del reactor se precalienta en un vaporizador a una temperatura de aproximadamente 30ºC a aproximadamente 80ºC.

En algunas realizaciones, un gas diluyente inerte es utilizado como un gas portador para el hidroclorofluoropropano. En una realización, el gas portador se selecciona de nitrógeno, argón, helio o dióxido de carbono.

Como se usan en la presente memoria, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente sólo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no expresamente enumerados o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo, o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un “o” inclusivo y no a un “o” exclusivo. Por ejemplo, una de las siguientes condiciones satisface una condición A o B: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y tanto A como B son verdaderas (o están presentes).

La frase de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa, o ingrediente no especificado. Si está en la reivindicación, esta frase cerraría la reivindicación a la inclusión de materiales distintos de los mencionados, excepto por las impurezas normalmente asociadas con los mismos. Cuando la frase "consiste en" aparece en una cláusula del cuerpo de una reivindicación, en lugar de inmediatamente después del preámbulo, limita sólo el elemento incluido en esa cláusula; otros elementos no son excluidos de la reivindicación en su conjunto. La frase de transición "que consiste esencialmente en" se utiliza para definir una composición, un método que incluye materiales, etapas, características, componentes, o elementos, además de los descritos literalmente siempre que estos materiales, etapas, características, componentes, o elementos adicionales incluidos no afecten materialmente las características básicas y nuevas de la invención descrita, especialmente el modo de acción para lograr el resultado deseado de cualquiera de los procedimientos de la presente invención. La frase "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre "que comprende" y "que consiste en".

Además, el uso de "un" o "una" se emplean para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace sencillamente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse como que incluye uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que significa lo contrario.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria se pueden usar en la práctica o en ensayos de realizaciones de la presente invención, los métodos y materiales adecuados se describen a

continuación. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

Ejemplos

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

Ejemplo 1

El ejemplo 1 describe la deshidrofluoración de 245fa sobre Cr_2O_3 en presencia de Z-HFC-1234ze.

Se llenó un tubo de inconel (1/2 pulgada {13 mm} OD) con 10 cm^3 (8 g) de catalizador de Cr_2O_3 (Johnson Mathey) que se había preparado de la siguiente manera. Óxido crómico en forma extruida, que fue triturado y tamizado con una criba de malla 12/20. Después de cargar el tubo de reactor, la temperatura del lecho catalítico se elevó hasta 300ºC y se purgó con nitrógeno (30 cm^3/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo hasta 60 cm^3/min y se alimentó HF a 20 cm^3/min durante 60 minutos. La temperatura se incrementó hasta 325ºC durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo luego hasta 30 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 30 cm^3/min durante 30 minutos. Después se redujo el flujo de nitrógeno hasta 12 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 60 minutos. Luego, se detuvo el flujo de nitrógeno y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 30 minutos. A continuación, se disminuyó la temperatura del reactor hasta 250ºC durante 30 minutos. Después se detuvo el flujo de HF y el reactor se purgó con 30 cm^3/min de nitrógeno. Después se estabilizó la temperatura del reactor a 300ºC, se detuvo el flujo de nitrógeno, y se alimentó a 1,44 ml/h cualquiera de $CF_3CH_2CHF_2$, o $CF_3CH_2CHF_2$ con cantidades variables de Z-1234ze. El tiempo de contacto en el reactor fue de 45 segundos. El $CF_3CH_2CHF_2$ fue vaporizado a 50ºC. Se hizo pasar parte del efluente del reactor a través de una serie de válvulas y se analizó por GCMS. Las cantidades de Z-1234ze, 245fa y E-1234ze se expresan como un porcentaje en moles. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

% de Z-ze añadido	**0**	**7,5**	**10,9**
Composición entrante	100/0	92,5/7,5	89/11
Conversión de 245fa (%)	71,2	69,3	72
Z-ze en producto (%)	10,7	10,3	11,2
% de 245fa recuperado	28,8	28,4	24,9
% de E-ze	60,5	60,3	63,9
% de rendimiento de E-ze	60,5	65,3	71,7
% de selectividad de E-ze	85	94,2	99,7

Ejemplo 2

El ejemplo 2 ilustra la deshidrofluoración de 245fa sobre Cr_2O_3 en presencia de Z-HFC-1234ze.

Se llenó un tubo de inconel (1/2 pulgada {13 mm} OD) con 10 cm^3 (8 g) de catalizador de Cr_2O_3 (verde Guignet) que se había preparado de la siguiente manera. Óxido crómico en forma extruida, que fue triturado y tamizado con una criba de malla 12/20. Después de cargar el tubo de reactor, la temperatura del lecho catalítico se elevó hasta 300ºC y se purgó con nitrógeno (30 cm^3/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo hasta 60 cm^3/min y se alimentó HF a 20 cm^3/min durante 60 minutos. La temperatura se incrementó hasta 325ºC durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo luego hasta 30 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 30 cm^3/min durante 30 minutos. Después se redujo el flujo de nitrógeno hasta 12 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 60 minutos. Luego, se detuvo el flujo de nitrógeno y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 30 minutos. A continuación, se disminuyó la temperatura del reactor hasta 250ºC durante 30 minutos. Después se detuvo el flujo de HF y el reactor se purgó con 30 cm^3/min de nitrógeno. Después se estabilizó la temperatura del reactor a 300ºC, se detuvo el flujo de nitrógeno, y se alimentó a 1,44 ml/h cualquiera de $CF_3CH_2CHF_2$, o $CF_3CH_2CHF_2$ con cantidades variables de Z-1234ze. El tiempo de contacto en el reactor fue de 45 segundos. El $CF_3CH_2CHF_2$ fue vaporizado a 50ºC. Se hizo pasar parte del efluente del reactor a través de una serie de válvulas y se analizó por GCMS. Las cantidades de Z-1234ze, 245fa y E-1234ze se expresan como un porcentaje en moles. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

% de Z-ze añadido	**0**	**10,9**
Composición entrante	100/0	89/11
Conversión de 245fa (%)	69,9	71,8
Z-ze en producto (%)	10,7	10,9
% de 245fa recuperado	30,1	25,1
% de E-ze	59,2	64
% de rendimiento de E-ze	59,2	71,9
% de selectividad de E-ze	84,7	100

Ejemplo 3

El ejemplo 3 ilustra la deshidrofluoración de 245fa sobre Cr_2O_3 en presencia de Z-HFC-1234ze.

Se llenó un tubo de inconel (1/2 pulgada {13 mm} OD) con 10 cm^3 (8 g) de catalizador de Cr_2O_3 (Johnson Mathey) que se había preparado de la siguiente manera. Óxido crómico en forma extruida, que fue triturado y tamizado con una criba de malla 12/20. Después de cargar el tubo de reactor, la temperatura del lecho catalítico se elevó hasta 300ºC y se purgó con nitrógeno (30 cm^3/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo hasta 60 cm^3/min y se alimentó HF a 20 cm^3/min durante 60 minutos. La temperatura se incrementó hasta 325ºC durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo luego hasta 30 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 30 cm^3/min durante 30 minutos. Después se redujo el flujo de nitrógeno hasta 12 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 60 minutos. Luego, se detuvo el flujo de nitrógeno y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 30 minutos. A continuación, se disminuyó la temperatura del reactor hasta 250ºC durante 30 minutos. Después se detuvo el flujo de HF y el reactor se purgó con 30 cm^3/min de nitrógeno. Después se estabilizó la temperatura del reactor a 300ºC, se detuvo el flujo de nitrógeno, y se alimentó a 1,44 ml/h cualquiera de $CF_3CH_2CHF_2$, o $CF_3CH_2CHF_2$ con cantidades variables de Z-1234ze. El tiempo de contacto en el reactor fue de 45 segundos. El $CF_3CH_2CHF_2$ fue vaporizado a 50ºC. Se hizo pasar parte del efluente del reactor a través de una serie de válvulas y se analizó por GCMS. Las cantidades de Z-1234ze, 245fa y E-1234ze se expresan como un porcentaje en moles. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

% de Z-ze añadido	**0**	**10,9**
Composición entrante	100/0	89/11
Conversión de 245fa (%)	73	71,3
Z-ze en producto (%)	11,4	11,0
% de 245fa recuperado	27,0	25,5
% de E-ze	61,6	63,5
% de rendimiento de E-ze	61,6	72,5
% de selectividad de E-ze	84	100

Ejemplo 4

El ejemplo 4 ilustra la deshidrofluoración de 245fa sobre Cr_2O_3 en presencia de Z-HFC-1234ze.

Se llenó un tubo de inconel (1/2 pulgada {13 mm} OD) con 10 cm^3 (8 g) de catalizador de Cr_2O_3 (Newport Cr) que se había preparado de la siguiente manera. Óxido crómico en forma extruida, que fue triturado y tamizado con una criba de malla 12/20. Después de cargar el tubo de reactor, la temperatura del lecho catalítico se elevó hasta 300ºC y se purgó con nitrógeno (30 cm^3/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo hasta 60 cm^3/min y se alimentó HF a 20 cm^3/min durante 60 minutos. La temperatura se incrementó hasta 325ºC durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo luego hasta 30 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 30 cm^3/min durante 30 minutos. Después se redujo el flujo de nitrógeno hasta 12 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 60 minutos. Luego, se detuvo el flujo de nitrógeno y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 30 minutos. A continuación, se disminuyó la temperatura del reactor hasta 250ºC durante 30 minutos. Después se detuvo el flujo de HF y el reactor se purgó con 30 cm^3/min de nitrógeno. Después se estabilizó la temperatura del reactor a 300ºC, se detuvo el flujo de nitrógeno, y se alimentó a 1,44 ml/h cualquiera de $CF_3CH_2CHF_2$, o $CF_3CH_2CHF_2$ con cantidades

variables de Z-1234ze. El tiempo de contacto en el reactor fue de 45 segundos. El $CF_3CH_2CHF_2$ fue vaporizado a 50ºC. Se hizo pasar parte del efluente del reactor a través de una serie de válvulas y se analizó por GCMS. Las cantidades de Z-1234ze, 245fa y E-1234ze se expresan como un porcentaje en moles. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

% de Z-ze añadido	**0**	**10,7**
Composición entrante	100/0	89,3/10,7
Conversión de 245fa (%)	72,2	70,2
Z-ze en producto (%)	10,4	10,5
% de 245fa recuperado	27,8	26,6
% de E-ze	61,8	62,9
% de rendimiento de E-ze	61,8	70,4
% de selectividad de E-ze	85,5	100

Ejemplo 5

El ejemplo 4 ilustra la deshidrofluoración de 245fa sobre alúmina fluorada en presencia de Z-HFC-1234ze.

Se llenó un tubo de inconel (1/2 pulgada {13 mm} OD) con 10 cm^3 (6,1 g) de catalizador de Al_2O_3 (adquirido en Sigma-Aldrich). Al_2O_3 en forma extruida, que fue triturado y tamizado con una criba de malla 12/20. Después de cargar el tubo de reactor, la temperatura del lecho catalítico se elevó hasta 300ºC y se purgó con nitrógeno (30 cm^3/min) durante 200 minutos. A continuación, el flujo de nitrógeno se redujo hasta 60 cm^3/min y se alimentó HF a 20 cm^3/min durante 60 minutos. La temperatura se incrementó hasta 325ºC durante 300 minutos. El flujo de nitrógeno se redujo luego hasta 30 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 30 cm^3/min durante 30 minutos. Después se redujo el flujo de nitrógeno hasta 12 cm^3/min y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 60 minutos. Luego, se detuvo el flujo de nitrógeno y el flujo de HF se elevó hasta 48 cm^3/min durante 30 minutos. A continuación, se disminuyó la temperatura del reactor hasta 250ºC durante 30 minutos. Después se detuvo el flujo de HF y el reactor se purgó con 30 cm^3/min de nitrógeno. Después se estabilizó la temperatura del reactor a 300ºC, se detuvo el flujo de nitrógeno, y se alimentó a 1,44 ml/h cualquiera de $CF_3CH_2CHF_2$, o $CF_3CH_2CHF_2$ con cantidades variables de Z-1234ze. El tiempo de contacto en el reactor fue de 45 segundos. El $CF_3CH_2CHF_2$ fue vaporizado a 50ºC. Se hizo pasar parte del efluente del reactor a través de una serie de válvulas y se analizó por GCMS. Las cantidades de Z-1234ze, 245fa y E-1234ze se expresan como un porcentaje en moles. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5

% de Z-ze añadido	**0**	**10,9**
Composición entrante	100/0	89/11
Conversión de 245fa (%)	70	71
Z-ze en producto (%)	11	11
% de 245fa recuperado	30	29
% de E-ze	59	58
% de rendimiento de E-ze	59	65
% de selectividad de E-ze	84,3	100

Cabe señalar que no se requieren todas las actividades descritas anteriormente en la descripción general o en los ejemplos, que puede que no se requiera una parte de una actividad específica, y que se pueden realizar una o más actividades adicionales además de las descritas. Asimismo, el orden en el que se enumeran las actividades no es necesariamente el orden en que se realizan.

En la memoria descriptiva anterior, los conceptos se han descrito con referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, un experto en la técnica podrá apreciar que se pueden realizar diversas modificaciones y cambios sin apartarse del alcance de la invención, como se expone en las reivindicaciones a continuación. Por consiguiente, la memoria descriptiva y las figuras deben considerarse en un sentido ilustrativo en lugar de restrictivo, y todas estas modificaciones deben incluirse dentro del alcance de la invención.

Los beneficios, otras ventajas y soluciones a problemas se han descrito anteriormente con respecto a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, ventajas, soluciones a problemas y cualquier característica o características que puedan ser la causa de que se produzca algún beneficio, ventaja o solución o de que se vuelvan más pronunciados, no deben interpretarse como una característica crítica, requerida o esencial de cualquiera o todas las reclamaciones.

Debe apreciarse que ciertas características, en virtud de una mayor claridad, se describen en la presente memoria en el contexto de realizaciones separadas, que también pueden proporcionarse en combinación en una única realización. A la inversa, varias características que, por brevedad, se describen en el contexto de una única realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Además, la referencia a los valores establecidos en los intervalos incluye todos y cada uno de los valores dentro de ese intervalo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un fluoropropeno de fórmula $CF_3CH=CHF$, que comprende:

a) Poner en contacto una mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno en fase gaseosa con un catalizador que comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en Cr_2O_3 fluorado o Cr/Ni sobre alúmina fluorada, en presencia de un gas que contiene oxígeno, para formar una mezcla que comprende Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, fluoruro de hidrógeno, y opcionalmente 1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar, en el que dicha mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno comprende al menos el 7% en peso de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno,

b) separar el E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno del isómero Z y cualquier 1,1,1,3,3-pentafluoropropano sin reaccionar, si está presente, y

c) recuperar dicho E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno comprende al menos el 10% en peso de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos el 94% del 1,1,1,3,3-pentafluoropropano se convierte en isómero E de 1,3,3,3-tetrafloropropeno.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos el 98% del 1,1,1,3,3-pentafluoropropano se convierte en isómero E de 1,3,3,3-tetrafloropropeno.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además recuperar Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, o una mezcla de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, y reciclar Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, o una mezcla de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano de nuevo a la etapa a).

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho fluoruro de hidrógeno producido en la etapa a) se separa y recupera.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho gas que contiene oxígeno es oxígeno, o aire.