(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 720 233**

(51) Int. CI.:

C07C 17/358 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2014 PCT/GB2014/053188**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059500**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014 E 14805320 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3060537**

(54) Título: **Procedimiento para la isomerización de (hidro)(halo)fluoroalquenos C3-7**

(30) Prioridad:

25.10.2013 GB 201318888

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2019

(73) Titular/es:

MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106, Zona Industrial, C.P. 78395
San Luis Potosi, S.L.P., MX

(72) Inventor/es:

MCGUINNESS, CLAIRE E. y
SHARRATT, ANDREW PAUL

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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 isomerización de (hidro)(halo)fluoroalquenos C_{3-7}

La presente invención se refiere a un procedimiento para la isomerización de (hidro)(halo)fluoroalquenos y, en particular, a la isomerización catalítica de (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}.

El listado o discusión de información o un documento publicado previamente en la presente memoria descriptiva no debe tomarse necesariamente como un reconocimiento de que la información o documento forma parte del estado de la técnica o es de conocimiento general común.

Muchos (hidro)(halo)fluoroalquenos pueden existir como isómeros estructurales o isómeros geométricos. El isomerismo geométrico, que también se conoce como isomerismo cis/trans o E/Z, depende de la disposición de los sustituyentes alrededor del doble enlace. Por ejemplo 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) son isómeros estructurales entre sí. 1234ze también existe como dos isómeros geométricos cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)).

Los isómeros geométricos tienen normalmente diferentes propiedades físicas (p. ej., punto de ebullición) y/o químicas (p. ej., reactividad). Estas diferentes propiedades pueden atribuirse al hecho de que el momento dipolar de los sustituyentes tenderá a añadirse a un isómero cis, mientras que para un isómero trans, los dipolos de los sustituyentes tenderán a anularse entre sí. Como resultado de las diferentes propiedades físicas y/o químicas de los isómeros cis/trans, uno de los isómeros puede resultar preferido sobre el otro para una aplicación particular. Por ende, puede ser deseable poder convertir un isómero cis/trans al otro.

En los procedimientos para la preparación de alquenos tales como (hidro)(halo) fluoroalquenos que existen como isómeros geométricos, se formarán normalmente ambos isómeros cis/trans. La cantidad de cada isómero cis/trans formado puede depender de una serie de factores, tales como la estabilidad cinética y la termodinámica de cada isómero cis/trans. Si se prefiere un isómero sobre el otro, entonces, dependiendo de la utilidad de los (hidro)(halo)fluoroalquenos, puede ser deseable convertir un isómero cis/trans al otro. Alternativamente, puede ser deseable durante el procedimiento de preparación de alquenos, tal como (hidro)(halo) fluoroalquenos, isomerizar un isómero cis/trans al otro isómero cis/trans (preferido).

El documento WO 2008/008351 describe que es posible aumentar la relación de los isómeros Z a E en 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno. Se dice que esto es posible usando un catalizador soportado en AlF_3 o carbono, cuyo catalizador se selecciona entre $SbCl_wF_{5-w}$, $TiClxF_{4-x}$, $SnCl_yF_{4-y}$ y $TaCl_zF_{5-z}$, en el que w es de 0 a 4, x es de 0 a 3, y es de 0 a 3 y z es de 0 a 4. Además, en los Ejemplos del documento WO 2008/030443 se describe la isomerización parcial de 1234ze(E) a 1234ze(Z) sobre un catalizador de pellets de gel de óxido de cromo triturado.

El documento WO 2008/125825 está dirigido a un procedimiento para la isomerización de un (hidrohalo)fluoroalqueno. El procedimiento comprende poner en contacto el (hidrohalo)fluoroalqueno con un catalizador que comprende un ácido de Lewis sin soporte, un catalizador que contiene óxido de sodio que contiene al menos un metal adicional, una alúmina, un catalizador de líquido soportado, y mezclas de los mismos.

El documento EP-A-1.918.269 se refiere a un procedimiento de conversión de 1234ze(Z) a 1234ze(E) usando un catalizador a base de metal seleccionado entre el grupo que consiste en óxidos de metal halogenados, haluros de metales de ácidos de Lewis, metales de valencia cero, y combinaciones de los mismos.

El documento US 2010/022809 describe un procedimiento de fabricación de una composición que comprende trans-1,3,3,3 tetrafluoropropeno que comprende convertir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano en un producto de reacción que comprende cis-1,3,3,3 tetrafluoropropeno y trans-1,3,3,3 tetrafluoropropeno, e introducir al menos una porción del producto de reacción a condiciones de reacción catalítica efectivas para convertir al menos una porción del cis-1,3,3,3 tetrafluoropropeno en trans-1,3,3,3 tetrafluoropropeno.

El documento WO 2013/077189 se refiere a un método para la producción de trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende una etapa que consiste poner en contacto cis-1-cloro-3,3,3-rtifluoropropeno con un óxido de metal fluorado o catalizador de fluoruro de metal.

El documento FR 2989374 describe un procedimiento para la preparación de un trans-hidrofluorpropeno o trans-hidrofluorobuteno que comprende al menos una etapa que consiste en someter una mezcla de isómeros trans y cis de dicho hidrofluorpropeno o hidrofluorobuteno a una etapa de tratamiento térmico.

El documento US 2012/059200 se refiere a procedimientos de fabricación para co-producir (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, (E)1,3,3,3-tetrafluoropropeno, y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano a partir de 1,1,1-3,3-pentacloropropano (HCC-240fa).

A pesar de los procedimientos anteriores, la deshidrohalogenación catalítica tiene sus problemas, uno de los cuales se debe a que se considera inherentemente que la química ensucia el catalizador. El ensuciamiento del catalizador se controla generalmente mediante uno o más de (a) usando las condiciones más suaves posibles, y (b) limitando la exposición del catalizador a una alta presión parcial de insaturados.

El uso de la medida (b) anterior es inherentemente muy limitado en la isomerización catalítica de (hidro)(halo)fluoroalquenos. En consecuencia, se considera que los ciclos operativos y la vida del catalizador son relativamente cortos en comparación con, por ejemplo, la química de (hidro)fluoración. Los ciclos operativos cortos y la vida del catalizador requieren una regeneración del catalizador más frecuente, o simplemente más catalizador, cado una de los cuales acarrea costes.

Por ende, existe la necesidad de un procedimiento económico de preparación de C_{3-7} (hidro)(halo)fluoroalquenos usando catalizadores altamente activos y estables.

La invención aborda las deficiencias anteriores y otras por la disposición general de un procedimiento para la isomerización de un hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} (que comprende (a) proporcionar una alimentación del reactor que comprende el C_{3-7} (hidro)(halo)fluoroalqueno; y (b) poner en contacto el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} con un catalizador que comprende alúmina para isomerizar el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a aproximadamente 200 ppm.

Preferentemente, el contenido de sodio del catalizador es inferior a 150 ppm. Se prefiere especialmente que el catalizador tenga un contenido de sodio inferior a 100, 80, 60 o 40 ppm. El catalizador utilizado en el procedimiento de la invención puede contener menos de 30, 20 o 10 ppm.

El catalizador a base de alúmina con un contenido bajo en sodio de la invención puede contener componentes adicionales. En una realización preferida, el catalizador a base de alúmina con un contenido bajo en sodio comprende un óxido metálico soportado sobre la alúmina.

El contenido de sodio de los catalizadores de la invención se puede medir mediante cualquier método conocido adecuado. Los métodos particularmente útiles incluyen absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) y espectrometría de emisión óptica (OES, por sus siglas en inglés), tal como espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado por inducción (ICP-OES, por sus siglas en inglés). El análisis de sodio usado en los ejemplos en la presente memoria fue realizado por London and Scandanavian Metallurgical Company de Yorkshire, Inglaterra usando ICP-OES.

Se ha hecho referencia anteriormente al contenido de sodio del catalizador de la invención. Cuando el catalizador comprende un óxido metálico soportado sobre alúmina, la cantidad de sodio mencionada anteriormente puede corresponder también al contenido de sodio del soporte de alúmina. Esto se debe a que, como se explica con más detalle a continuación, cualquier cantidad de sodio que esté presente en el catalizador surge normalmente de la preparación de la alúmina que forma el soporte del catalizador. En otras palabras, el óxido de metal puede contener una cantidad mínima o inexistente (medible) de sodio.

Sin embargo, en una realización, puede haber un contenido medible de sodio en el óxido metálico del catalizador (en oposición, o más probablemente, además de cualquier contenido de sodio en el soporte de alúmina). Por ejemplo, el óxido de cromo incluye generalmente cantidades medibles de sodio, por ejemplo, cuando el óxido de sodio se ha hecho a partir de sales de sodio.

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que el bajo contenido de sodio de los catalizadores de la presente invención aumenta la disponibilidad de sitios de ácido de Lewis en el catalizador, por ejemplo en la alúmina (soporte), que se requieren para la reacción de isomerización en la invención.

En otra realización, los catalizadores usados en la presente invención contienen bajas cantidades de otros metales alcalinos y/o bajas cantidades de metales alcalinotérreos. Por "bajas cantidades" se incluyen las cantidades mencionadas anteriormente en relación con el sodio.

Cuando el catalizador comprende un óxido metálico soportado sobre alúmina, el catalizador normalmente contiene al menos aproximadamente un 50 % en peso del soporte de alúmina, basado en el peso total del catalizador. En un aspecto, el catalizador contiene al menos aproximadamente un 60 % en peso del soporte de alúmina, preferentemente al menos aproximadamente un 70 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente un 80 % en peso.

Cuando está presente, el óxido de metal constituye normalmente menos de aproximadamente 50 % en peso del catalizador, basado en el peso total del catalizador. En una realización, el catalizador contiene hasta aproximadamente 40 % en peso del óxido metálico, preferentemente hasta aproximadamente 30 % en peso, por ejemplo hasta aproximadamente 20 % en peso.

Normalmente, el metal en el óxido de metal es cualquier metal que forma un (oxi)fluoruro de metal que tiene el carácter ácido de Lewis. Ejemplos son metales seleccionados entre Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, La y Ce. Preferentemente, el metal es un metal de transición, tal como Cr, Zr, Nb, Ta, V, Mo, Ni o Co. En una realización preferida, el metal es zirconio o cromo.

El catalizador usado en el procedimiento de la invención puede contener al menos un metal adicional o un compuesto del mismo además del óxido metálico. Esto también puede ser referido como un promotor de metal. En una realización, el al menos un metal adicional se selecciona entre Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, La y Ce. Preferentemente, el al menos un metal adicional se selecciona entre Zn, Zr, Cr, In, Co y Ni.

Con el fin de descartar cualquier tipo de dudas, el metal adicional (o compuesto del mismo) no puede ser el mismo que el metal del óxido metálico para cualquier catalizador dado. Por ejemplo, si el catalizador comprende un óxido de cromo soportado en alúmina, el al menos un metal adicional puede ser cualquier metal adecuado, incluidos los metales enumerados en el párrafo anterior, que no sea cromo.

En un aspecto preferido, el compuesto del metal adicional es un óxido, fluoruro u oxifluoruro, del metal adicional.

Cuando está presente, la cantidad total del metal adicional o el compuesto del metal adicional presente en los catalizadores de la invención es normalmente de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 25 % en peso, basado en el peso total del catalizador. Las cantidades preferidas de metal adicional o el compuesto de metal adicional son de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 %, convenientemente de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 15 %. En algunas realizaciones, los catalizadores contienen el metal adicional o el compuesto de metal adicional en una cantidad de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso del catalizador, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 % en peso del catalizador, p. ej., aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en peso.

Queda entendido que la cantidad de metal adicional o el compuesto del metal adicional citado en la presente memoria se refiere a la cantidad de metal elemental, ya sea presente como metal elemental o como un compuesto del metal.

Se puede usar cualquier alúmina adecuada para el catalizador siempre que resulte en un catalizador que tenga las bajas cantidades de sodio especificadas en la presente memoria. Dicha alúmina está disponible comercialmente en, por ejemplo, BASF o ASM Catalysts LLC. La alúmina se puede preparar, por ejemplo, mediante precipitación a partir de una solución de amoniaco con una sal de aluminio adecuada, tal como nitrato de aluminio.

Los catalizadores que comprenden un óxido metálico soportado en alúmina se pueden fabricar impregnando alúmina con un contenido bajo en sodio disponible comercialmente con el óxido metálico, y opcionalmente cualquier metal o compuesto adicional del mismo. Esto se puede lograr por cualquier medio adecuado conocido en la técnica de fabricación de catalizadores, por ejemplo, impregnando la alúmina con una sal o sales de metales precursores adecuadas a partir de las cuales el óxido de metal (y cualquier metal o compuesto adicional del mismo) pueda generarse fácilmente con un tratamiento termoquímico.

A modo de ejemplo, el óxido de sodio no se puede impregnar directamente en alúmina. Normalmente, por lo tanto, se usa una sal de cromo para la impregnación que es soluble en agua u otro disolvente adecuado. Las sales de cromo adecuadas incluyen nitrato de cromo (III) y complejos de hexaacacromio como $Cr(H_2O)6.Cl_3$. Después de la impregnación de la sal de cromo en un disolvente adecuado, y antes de su uso, el catalizador se calcina en aire y/o nitrógeno a temperaturas de, por ejemplo, 150 a 500 ºC. Un ejemplo de la preparación de un catalizador de este tipo se describe en el documento EP-A-366797.

Alternativamente, los catalizadores que comprenden un óxido metálico soportado en alúmina se pueden preparar por co-precipitación de una sal o sales precursoras de aluminio adecuadas con una sal de metal precursora adecuada del óxido metálico (y cualquier metal o compuesto adicional del mismo) en un disolvente tal como agua en la adición de amoniaco o hidróxido de amonio. El tratamiento termoquímico (p. ej., calcinación) del producto precipitado resultante produce el catalizador deseado.

Otro método de preparación de los catalizadores que comprenden un óxido metálico soportado sobre alúmina es por deposición de vapor. Esto implica impregnar el soporte poniéndolo en contacto con los vapores de compuestos metálicos adecuadamente volátiles. Puede ser deseable calentar el soporte durante este contacto para efectuar la descomposición del vapor, permitiendo así que el compuesto metálico activo impregne el soporte. Los compuestos adecuadamente volátiles incluyen compuestos de alquilo tales como complejos de dimetil zinc o carbonilo tales como hexacarbonilo de cromo. Véase, por ejemplo, "The design and Preparation of Supported Catalysts", G.J.K. Acres et al, Catalysis, 1981 (RSC).

Los ejemplos de catalizadores usados en la presente invención incluyen alúmina y óxido de sodio o zirconia soportada sobre alúmina, es decir, óxido de cromo u óxido de zirconio soportado sobre alúmina. Antes de ponerse

en contacto con el (hidro)(halo)fluoroalcano C_{3-7} para efectuar la isomerización, el catalizador usado en la presente invención se trata previamente por fluoración. Dicho pretratamiento es conocido en la técnica y generalmente implica secar el catalizador bajo gas nitrógeno a temperatura elevada, seguido de una fluorización previa con HF (opcionalmente diluido con nitrógeno) a temperatura elevada.

En consecuencia, aunque el catalizador original (también denominado pre-catalizador) es alúmina o un óxido metálico (p. ej., óxido de sodio o zirconia) soportado en alúmina (con un contenido bajo en sodio), el catalizador usado al inicio de la deshidrohalogenación normalmente es una alúmina parcial o totalmente fluorada o un óxido metálico parcial o totalmente fluorado (es decir, un oxifluoruro metálico o un fluoruro metálico) soportado sobre una alúmina parcial o totalmente fluorada (p. ej., un oxifluoruro de alúmina o fluoruro de alúmina). Esto se debe a que durante el tratamiento previo, al menos algunos de los átomos de oxígeno en el catalizador son reemplazados con átomos de flúor.

Los catalizadores usados en la presente invención pueden ser amorfos. Con esto se quiere decir que el catalizador no demuestra características cristalinas sustanciales cuando se analiza, por ejemplo, mediante difracción de rayos X. Alternativamente, los catalizadores pueden exhibir un cierto carácter cristalino, en la alúmina (soporte) y/o en el óxido metálico.

Los catalizadores de la invención tienen normalmente un área superficial de al menos 50 m^2/g, por ejemplo de 50 a aproximadamente 350 o 400 m^2/g, preferentemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 250 m^2/g, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 m^2/g, antes de que se sometan a un pre-tratamiento. El tratamiento previo a la fluoración normalmente tiene el efecto de disminuir el área superficial del catalizador. Después del tratamiento previo a la fluoración, los catalizadores de la invención tienen normalmente un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 m^2/g, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 m^2/g, tal como de aproximadamente 50 a 150 m^2/g.

Los catalizadores de la invención se pueden proporcionar en cualquier forma adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, pueden proporcionarse en forma de pellets o gránulos de tamaño apropiado para su uso en un lecho fijo o un lecho fluidizado.

Los catalizadores de la invención pueden contener aditivos tales como aglutinantes y/o lubricantes para mejorar la integridad física del catalizador durante su granulación o conformación en la forma deseada. Cuando se usan, los aglutinantes y/o lubricantes constituyen normalmente alrededor de 0,05 a 10 % en peso del catalizador, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso. Un ejemplo de un aglutinante y/o lubricante adecuado es grafito.

En uso, el catalizador puede regenerarse o reactivarse periódicamente calentándose en aire a una temperatura de aproximadamente 300 ºC a aproximadamente 500 ºC. El aire se puede usar como una mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, que emerge caliente del procedimiento de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en los procedimientos de fluoración que emplean el catalizador reactivado. Se ha descubierto que el catalizador gastado del procedimiento de la invención normalmente es inesperadamente fácil de regenerar en comparación con los catalizadores de alúmina conocidos. Se cree que el óxido de sodio soportado en el catalizador de alúmina con un contenido bajo en sodio de la invención es particularmente fácil de regenerar.

Normalmente, el procedimiento de la invención comprende poner en contacto el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} con el catalizador a base de alúmina con un contenido bajo en sodio en la fase de vapor o líquido (preferentemente en la fase de vapor) y se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 a aproximadamente 400 ºC, p. ej., de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 ºC. El procedimiento puede llevarse a cabo a presión atmosférica, sub o súper atmosférica, preferentemente hasta aproximadamente 30 bares, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 bares.

Preferentemente, el (hidro)(halo)fluoroalqueno se pone en contacto con el catalizador de óxido metálico soportado en alúmina con un contenido bajo en sodio en la fase de vapor a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 360 ºC, más preferentemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 320 ºC, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 ºC. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción preferida es de aproximadamente 120 ºC a aproximadamente 360 ºC, por ejemplo de aproximadamente 130 ºC a aproximadamente 340 ºC. Preferentemente, el procedimiento se realiza a una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 bares. Por supuesto, el experto apreciará que las condiciones preferidas (p. ej., temperatura, presión para llevar a cabo el procedimiento de la invención puedan variar (incluso fuera de los intervalos anteriores) dependiendo de la naturaleza del (hidro)(halo)fluoroalqueno y del catalizador que está siendo empleado El tiempo de contacto para el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} con el catalizador de óxido metálico soportado en alúmina con un contenido bajo en sodio puede variar ampliamente dependiendo del reactor y el volumen del catalizador y las temperaturas y presiones de reacción. Normalmente, el tiempo de contacto varía de aproximadamente 0,1 segundos a aproximadamente 1.000 segundos, por ejemplo de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 800 segundos. Preferentemente, el tiempo de contacto es de aproximadamente 2 a aproximadamente 500 segundos.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor de tanque agitado o un recipiente de separación de vapor-líquido agitado. El procedimiento puede llevarse a cabo en forma discontinua, o continua. El procedimiento en forma discontinua o el procedimiento continuo se pueden llevar a cabo de manera "en un solo recipiente", o usando dos o más zonas de reacción discretas y/o recipientes de reacción. Preferentemente, el procedimiento de la invención es un procedimiento continuo. Por supuesto, incluso en un procedimiento "continuo", el experto apreciará que el procedimiento deba detenerse periódicamente, p. ej., para mantenimiento y/o regeneración de catalizadores.

Preferentemente, la isomerización se lleva a cabo en ausencia de una alimentación de HF. Sin embargo, en ciertas realizaciones puede ser deseable usar una determinada cantidad de HF para prevenir y/o retardar la descomposición excesiva de la alimentación orgánica y/o la coquización del catalizador. Normalmente, la relación HF molar:orgánicos en el procedimiento de la invención, si se usa una alimentación de HF, variará de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 1:1, preferentemente de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 1:1.

A menos que se indique lo contrario, como se usa en la presente memoria, un (hidro)(halo)fluoroalqueno es un alqueno en el que al menos uno de los sustituyentes de hidrógeno ha sido reemplazado con un sustituyente de flúor y, opcionalmente, al menos un sustituyente de halógeno seleccionado entre cloro, bromo y yodo. En otras palabras, la definición de un (hidro)(halo)fluoroalqueno incluye:

un hidrofluoroalqueno (es decir, un alqueno en el que al menos uno pero no todos los sustituyentes de hidrógeno se han reemplazado con un sustituyente de flúor);
un halofluoroalqueno (es decir, un alqueno en el que todos los sustituyentes de hidrógeno han sido reemplazados con un sustituyente de flúor o con un sustituyente de halógeno seleccionado entre cloro, bromo y yodo, siempre que no todos los sustituyentes sean iguales); y
un hidrohalofluoroalqueno (es decir, un alqueno en el que al menos uno, pero no todos, los sustituyentes de hidrógeno se han reemplazado con un sustituyente de flúor y con un sustituyente de halógeno seleccionado entre cloro, bromo y yodo).

En consecuencia, como se usa en la presente memoria, el término hidro(halo)fluoroalqueno es un alqueno en el que al menos uno, pero no todos, los sustituyentes de hidrógeno han sido reemplazados con un sustituyente de flúor y, opcionalmente, al menos un sustituyente de halógeno seleccionado entre cloro, bromo y yodo. En otras palabras, la definición de un hidro(halo)fluoroalqueno incluye un hidrofluoroalqueno y un hidrohaloalqueno como se ha definido anteriormente.

Para evitar cualquier tipo de dudas, como se usa en la presente memoria, cualquier referencia a un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, un hidro(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, un hidrofluoroalqueno C_{3-7}, un halofluoroalqueno C_{3-7} o un hidrohalofluoroalqueno C_{3-7} se refiere a un (hidro)(halo)fluoroalqueno, hidro(halo)fluoroalqueno, hidrofluoroalqueno, halofluoroalqueno o hidrohalofluoroalqueno que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, p. ej., un hidro(halo)fluoro-propeno, buteno, penteno, hexeno o hepteno.

La conversión de (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} en su isomerización de acuerdo con el procedimiento de la invención es normalmente al menos aproximadamente 5 %, preferentemente al menos aproximadamente 50 %, más preferentemente al menos aproximadamente 75 %, por ejemplo al menos aproximadamente 85 % o aproximadamente 95 % (basado en la cantidad molar total de C_{3-7} (hidro)(halo)fluoroalqueno en la corriente de alimentación del reactor).

Los (hidro)(halo)fluoroalquenos C_{3-7} isomerizados por el procedimiento de la invención contienen un doble enlace carbono-carbono y, por ende, pueden existir como isómeros geométricos E (*entgegen*) y Z (*zusammen*) sobre cada doble enlace individual.

Preferentemente, el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} isomerizado por el procedimiento de la invención existe como isómeros geométricos y el procedimiento de la invención da como resultado un cambio en una relación de los isómeros E y Z. En un aspecto de la invención, la selectividad de conversión de un isómero (geométrico) al otro durante el procedimiento de isomerización de la invención es de al menos aproximadamente 70 %, preferentemente al menos aproximadamente 80 %, más preferentemente al menos aproximadamente 90 %.

En una realización preferida, el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} isomerizado por el procedimiento de la invención es un hidro(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, es decir, un hidrofluoroalqueno C_{3-7} o un hidrohalofluoroalqueno C_{3-7}.

En una realización, el (hidro)(halo) fluoroalqueno C_{3-7} isomerizado por el procedimiento de la invención es un (hidro)(halo) fluoroalqueno C_{3-6}. El procedimiento de la invención es particularmente adecuado para la isomerización de (hidro)(halo)fluoroalquenos C_{3-4}.

En un aspecto de la invención, el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} isomerizado por el procedimiento de la invención es un (hidro)(halo)fluoropropeno, es decir, un hidrofluoropropeno, un halofluoropropeno o un hidrohalofluoropropeno.

Preferentemente, el (hidro)(halo)fluoropropeno es un hidrofluoropropeno o un hidrohalofluoropropeno.

Ventajosamente, el hidrofluoropropeno se selecciona entre trifluoropropenos, tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos.

1,3,3-trifluoropropeno ($CF_2HCH=CHF$) es un ejemplo de un trifluoropropeno que puede ser isomerizado de acuerdo con el procedimiento de la invención.

En una realización preferida, el hidrofluoropropeno se selecciona entre tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos.

1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze) es un ejemplo de un tetrafluoropropeno que puede ser isomerizado de acuerdo con el procedimiento de la invención. Los catalizadores con un contenido bajo en sodio descritos en la presente memoria son particularmente efectivos en la isomerización de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) a trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)).

1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye) es un ejemplo de un pentafluoropropeno que puede ser isomerizado de acuerdo con el procedimiento de la invención. Los catalizadores con un contenido bajo en sodio descritos en la presente memoria también son sorprendentemente efectivos para isomerizar E-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye(E)) a Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye(Z)).

1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) es un ejemplo de un hidrohalofluoropropeno que puede ser isomerizado de acuerdo con el procedimiento de la invención. El procedimiento de la invención es eficaz para isomerizar cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(Z)) a trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)).

En un aspecto de la invención, el C_{3-7} (hidro)(halo)fluoroalqueno isomerizado por el procedimiento de la invención es un (hidro)(halo)fluorobuteno, es decir, un hidrofluorobuteno, un halofluorobuteno o un hidrohalofluorobuteno. Preferentemente, el (hidro)(halo)fluorobuteno es un hidrofluorobuteno o un hidrohalofluorobuteno.

1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz) es un ejemplo de un hidrofluorobuteno que se puede isomerizar de acuerdo con el procedimiento de la invención. El procedimiento de la invención es eficaz para isomerizar cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz(Z)) a trans-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz(E)).

Se puede usar una amplia variedad de corrientes de procedimiento como la corriente de alimentación del reactor para el procedimiento de la invención. Otras moléculas o materiales pueden compensar el equilibrio de la corriente de alimentación en el procedimiento de la presente invención sin tener un efecto perjudicial sobre la isomerización reivindicada. Por ejemplo, se contempla que la corriente de alimentación en el procedimiento de la invención puede originarse como el efluente de un procedimiento corriente arriba, como puede existir, por ejemplo, en una planta comercial de producción de olefinas fluoradas. En una realización, la corriente de alimentación es el efluente, o al menos una parte del efluente, de una o más reacciones corriente arriba que producen corriente(s) de producto que comprende(n) un alcano halogenado sin reaccionar (p. ej., propanos fluorados y/o clorados sin reaccionar)) y un C_{3-7} (hidro)(halo)fluoroalqueno, tal como un (hidro)(halo) propeno.

A modo de ejemplo más específico pero no limitativo, se puede preparar 1234ze por deshidrofluoración de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa). La corriente del producto de la reacción de deshidrofluoración contiene normalmente una proporción de 245fa sin reaccionar y una combinación de cis-1,3,3,3 tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)), junto con HF. Una realización de la invención incluye convertir la forma cis de olefina fluorada en una corriente de este tipo (1234ze(Z) en este ejemplo) y/u otras corrientes similares que se hayan procesado (por separación de HF y/o 1234ze(E), por ejemplo) de estas corrientes de producto de reacción o similares a la forma trans (1234ze(E) en este ejemplo).

Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento de preparación de un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} por deshidrohalogenación de una alimentación de reactor que comprende (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, el procedimiento comprende además un procedimiento de isomerización de un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} como se describe en la presente memoria.

Cuando la alimentación del reactor de deshidrohalogenación comprende 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa), el procedimiento de preparación de (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} comprende las siguientes etapas:

(a) deshidrofluorar 245fa para producir una corriente de deshidrohalogenación que comprende 1234ze(Z), 1234ze(E), HF y, opcionalmente, 245fa sin reaccionar;
(b) opcionalmente recuperar el HF de la corriente de deshidrohalogenación;
(c) opcionalmente recuperar 1234ze(E) de la corriente de deshidrohalogenación; y
(d) poner en contacto la corriente de deshidrohalogenación con el catalizador que comprende alúmina para isomerizar 1234ze(Z) a 1234ze(E), en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a aproximadamente 800 ppm.

Los catalizadores adecuados, se describen las condiciones de reacción, las técnicas de separación, etc. para la deshidrofluoración de la etapa de 245fa (a) y las etapas de recuperación opcionales (b) y (c), por ejemplo, en los documentos US6124510, JP11-140002, EP-A-1900716 y la solicitud internacional n.º PCT/GB2013/051129. Para evitar cualquier tipo de dudas, debe entenderse que catalizadores, condiciones de reacción, etc. adecuados y preferidos para la etapa (d) son los descritos en la presente memoria en relación con el procedimiento de isomerización de la invención.

Resultará evidente de lo anterior que la cantidad de C_{3-7} (hidro)(halo)fluoroalqueno en la corriente de alimentación del reactor del procedimiento de isomerización de la invención puede variar ampliamente, normalmente de aproximadamente 1 % en peso a 100 % en peso de la corriente de alimentación, dependiendo de la naturaleza de la corriente de alimentación. Preferentemente, la corriente de alimentación del reactor contiene al menos aproximadamente 5 % en peso de (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, tal como al menos aproximadamente 10 % o al menos aproximadamente 15 % en peso. En algunas realizaciones, la corriente de alimentación del reactor contiene al menos aproximadamente 20 %, 30 %, 40 % o 50 % en peso del (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}.

La invención proporciona además el uso de un catalizador que comprende alúmina, en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a aproximadamente 800 ppm, en la isomerización de un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}. Normalmente, el uso comprende la provisión de una corriente de alimentación del reactor que comprende (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} y la puesta en contacto de (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} de dicha alimentación con el catalizador. Para evitar cualquier tipo de dudas, cualquiera de las divulgaciones de la presente memoria relacionadas con el procedimiento de isomerización de la invención se aplica igualmente al uso de la invención descrito anteriormente.

La invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1: Isomerización de 1234ze(Z) a 1234ze(E) con catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina

Se compararon los catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina con un contenido alto y bajo de sodio en la isomerización de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) a trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)). Los catalizadores fueron una alúmina con un contenido bajo en sodio (350 ppm) recubierta en principio con un 10 % de Cr_2O_3 (referida como catalizador 1), y una alúmina con un contenido alto de sodio (2170 ppm) recubierta en principio con un 10 % de Cr_2O_3 (referida como catalizador 2).

Ambos catalizadores se secaron a 250 ºC con 60 mls/min de nitrógeno durante una hora, seguido de una hora a 360 ºC con 60 mls/min de nitrógeno para calcinar el catalizador. Los catalizadores fueron luego prefluorados, primero pasando sobre los catalizadores una mezcla de HF a 30 mls/min diluida con 60 mls/min de nitrógeno a 300 ºC durante una hora. Luego se desconectó el flujo de nitrógeno y se pasó HF sobre los catalizadores a 30 mls/min durante una hora a 360 ºC. Luego se desconectó el HF y se volvió a encender la purga de nitrógeno para eliminar cualquier traza de HF.

A continuación, 20 mls/min de 1234ze(Z) se pasaron a través de cada catalizador a 100 ºC y se analizaron muestras del gas de descarga de reactor por cromatografía de gases. Los experimentos se duplicaron y los resultados se muestran a continuación.

Número de catalizador	**Gas de descarga del reactor 1234ze(Z)**	**(% en mol de 123ze(E)**
1 (bajo contenido de Na)	9,76	89,01
	9,95	89,34
2 (alto contenido de Na)	66,34	32,69
	67,76	32,24

Es evidente por lo anterior que el catalizador de bajo contenido de sodio es considerablemente más activo que el correspondiente catalizador con alto contenido de sodio para la isomerización de 1234ze(Z) a 1234ze(E).

Ejemplo 2: Isomerización de 1336mzz(Z) a 1336mzz(E) con catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina

Los mismos catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina con un alto y bajo contenido de sodio usados en el Ejemplo 1 se compararon en la isomerización de cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz(Z)) a trans-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz(E)).

Ambos catalizadores se secaron a 200 ºC con 60 ml/min de nitrógeno durante 16 horas, seguido de una hora a 360 ºC y 60 mls/min de N_2 para calcinar el catalizador. Los catalizadores fueron prefluorados, primero pasando por encima de los catalizadores una mezcla de HF a 60 mls/min diluida con 60 mls/min de nitrógeno a 300 ºC durante

una hora. Luego se desconectó el flujo de nitrógeno y se pasó HF sobre los catalizadores a 60 ml/min durante una hora a 360 ºC. Luego se apagó el HF y se volvió a encender la purga de nitrógeno para eliminar cualquier traza de HF.

30 g de 1336mzz(Z) se añadieron a un tubo con un tubo de inmersión. Se pasó nitrógeno a través del tubo de inmersión y se burbujeó a través de 1336mzz(Z). Se tomaron muestras cronometradas del flujo de nitrógeno/orgánico resultante y se pudo calcular el caudal. 3 mls/min de 1336 mzz(Z) y 15 mls/min de nitrógeno se pasaron a los reactores a temperaturas variables del reactor. Las muestras del reactor de gas de descarga se analizaron por CG y se obtuvieron los siguientes resultados.

Catalizador 1 (bajo contenido de Na)

T(°C)	150	160	170	180	220	250	270	280
1336mzz(E) (% mol)	5,25	7,22	9,92	59,82	76,80	85,01	88,67	90,20
1336mzz(Z) (% mol)	87,10	83,07	81,09	33,18	16,80	10,42	6,11	4,25

Catalizador 2 (alto contenido de Na)

T(°C)	180	250	275	300	325
1336mzz(E) (% mol)	0,00	1,34	1,88	11,68	55,57
1336mzz(Z) (% mol)	100,0	98,66	97,81	88,32	44,43

Es evidente por lo anterior que el catalizador de bajo contenido de sodio es considerablemente más activo que el correspondiente catalizador con alto contenido de sodio para la isomerización de 1336mzz (Z) a 1336mzz (E).

Ejemplo 3: Isomerización de 1233zd (Z) a 1233zd (E) con catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina

Los mismos catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina con un alto y bajo contenido de sodio usados en el Ejemplo 1 se compararon en la isomerización de cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd (Z)) a trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)).

Ambos catalizadores se secaron a 200 ºC con 60 ml/min de nitrógeno durante 16 horas, seguido de una hora a 360 ºC y 60 mls/min de N_2 para calcinar el catalizador. Los catalizadores fueron prefluorados, primero pasando por encima de los catalizadores una mezcla de HF a 60 mls/min diluida con 60 mls/min de nitrógeno a 300 ºC durante una hora. Luego se desconectó el flujo de nitrógeno y se pasó HF sobre los catalizadores a 60 mls/min durante una hora a 360 ºC. Luego se apagó el HF y se volvió a encender la purga de nitrógeno para eliminar cualquier traza de HF.

30 g de 1233zd(Z) se añadieron a un tubo con un tubo de inmersión. Se pasó nitrógeno a través del tubo de inmersión y se burbujeó a través de 1233zd(Z). Se tomaron muestras cronometradas del flujo de nitrógeno/orgánico resultante y se pudo calcular el caudal. 4 mls/min de 1233zd(Z) y 15 mls/min de nitrógeno se pasaron a los reactores a temperaturas variables del reactor. Las muestras del reactor de gas de descarga se analizaron por CG y se obtuvieron los siguientes resultados.

Catalizador 1 (bajo contenido de Na)

T(°C)	200	225	250	275	300
1233zd E (% mol)	43,4	58,62	75,34	79,205	83,49
1233zd Z (% mol)	56,42	40,94	24,205	19,805	13,635

Catalizador 2 (alto contenido de Na)

T(°C)	200	225	250	275	300	325
1233zd E (% mol)	2,71	9,94	19,815	42,35	63,595	83,8
1233zd Z (% mol)	97,255	90,05	80,1	57,515	34,91	13,56

Es evidente por lo anterior que el catalizador de bajo contenido de sodio es considerablemente más activo que el correspondiente catalizador con alto contenido de sodio para la isomerización de 1233zd(Z) a 1233zd(E).

Ejemplo 4: Isomerización de 1225ye(E) a 1225ye(Z) con catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina

Los mismos catalizadores de óxido de cromo soportados en alúmina con un alto y bajo contenido de sodio usados en el Ejemplo 1 se compararon en la isomerización de cis-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye(E)) a trans-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye(Z)).

Ambos catalizadores se secaron a 200 ºC con 60 mls/min de nitrógeno durante 16 horas, seguido de una hora a 360 ºC y 60 mls/min de N_2 para calcinar el catalizador. Los catalizadores fueron prefluorados, primero pasando por

encima de los catalizadores una mezcla de HF a 60 mls/min diluida con 60 mls/min de nitrógeno a 300 ºC durante una hora. Luego se desconectó el flujo de nitrógeno y se pasó HF sobre los catalizadores a 60 mls/min durante una hora a 360 ºC. Luego se apagó el HF y se volvió a encender la purga de nitrógeno para eliminar cualquier traza de HF.

20 mls/min de 1225ye(E) se pasaron a cada catalizador a 230 ºC y 260 ºC, y las muestras del reactor de gas de descarga se analizaron por cromatografía de gases. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador 1 (bajo contenido de Na)			**Catalizador 1 (alto contenido de Na)**		
Temperatura (ºC)	230	260	Temperatura (ºC)	230	260
1225ye Z (% mol)	50,07	72,78	1225ye Z (% mol)	26,49	41,78
1225ye E (% mol)	49,35	26,26	1225ye E (% mol)	73,48	57,81

Es evidente por lo anterior que el catalizador de bajo contenido de sodio es considerablemente más activo que el correspondiente catalizador con alto contenido de sodio para la isomerización de 1225ye(E) a 1225ye(Z).

Ejemplo 5: Isomerización de 1234ze(Z) a 1234ze(E) con un catalizador de zirconia soportado en alúmina

Se usó un catalizador de zirconia soportado en alúmina con bajo contenido de sodio para la isomerización de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) a trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)). El catalizador, que se menciona más adelante como catalizador 3, era una alúmina con bajo contenido de sodio recubierta/impregnada con zirconia. El catalizador tenía un contenido de sodio de 353 ppm.

El catalizador se secó a 250 ºC con 60 mls/min de nitrógeno durante una hora, seguido de una hora a 360 ºC con 60 mls/min de N_2 para calcinar el catalizador. El catalizador fue prefluorado, primero pasando por encima del catalizador una mezcla de HF a 30 mls/min diluida con 60 mls/min de nitrógeno a 300 ºC durante una hora. Luego se desconectó el flujo de nitrógeno y se pasó HF sobre el catalizador a 30 mls/min durante una hora a 360 ºC. Luego se apagó el HF y se volvió a encender la purga de nitrógeno para eliminar cualquier traza de HF.

20 mls/min de 1234ze(Z) (99,97 % mol) se pasaron al catalizador a varias temperaturas y las muestras del reactor de gas de descarga se analizaron por cromatografía de gases. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador 3

	% mol		Relación isomérica	
Temp (°C)	1234ze(E)	1234ze(Z)	1234ze(E)	1234ze(Z)
200	24,50	75,39	0,32	1,00
250	71,53	28,01	2,55	1,00
300	80,94	18,94	4,27	1,00

Es evidente por lo anterior que el catalizador de zirconia soportado en alúmina de bajo contenido de sodio es eficaz para isomerizar 1234ze(Z) a 1234ze(E).

Ejemplo 6: Isomerización de 1234ze(Z) a 1234ze(E) con un catalizador de alúmina

Se usó alúmina con bajo contenido de sodio para la isomerización de cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) a trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)). El catalizador de alúmina (mencionado más adelante como catalizador 4) se obtuvo de BASF y contenía 78 ppm.

El catalizador se secó a 250 ºC con 60 mls/min de nitrógeno durante una hora, seguido de una hora a 360 ºC con 60 mls/min de nitrógeno para calcinar el catalizador. El catalizador fue prefluorado, primero pasando por encima del catalizador una mezcla de HF a 30 mls/min diluida con 60 mls/min de nitrógeno a 300 ºC durante una hora. Luego se desconectó el flujo de nitrógeno y se pasó HF sobre el catalizador a 30 mls/min durante una hora a 360 ºC. Luego se apagó el HF y se volvió a encender la purga de nitrógeno para eliminar cualquier traza de HF.

20 mls/min de 1234ze(Z) (99,97 % mol) se pasaron al catalizador a varias temperaturas y las muestras del reactor de gas de descarga se analizaron por cromatografía de gases. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Catalizador 4

	% mol		Relación isomérica	
Temp (°C)	1234ze(E)	1234ze(Z)	1234ze(E)	1234ze(Z)
200	84,26	15,74	5,35	1,00
250	82,34	17,66	4,66	1,00
300	80,20	19,80	4,05	1,00

Es evidente por lo anterior que el catalizador de alúmina con bajo contenido de sodio fue eficaz para isomerizar

1234ze(Z) a 1234ze(E).

La invención se define por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de isomerización de un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, que comprende:

(a) proporcionar una corriente de alimentación del reactor que comprende el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}; y
(b) poner en contacto el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} con un catalizador que comprende alúmina para isomerizar el hidro(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, en donde el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a aproximadamente 200 ppm.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a 150 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm, 80 ppm, 60 ppm o 40 ppm, tal como inferior a 30 ppm, 20 ppm o 10 ppm.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador comprende un óxido metálico soportado sobre la alúmina.

4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el catalizador comprende al menos el 60 % en peso de soporte de alúmina, preferentemente al menos el 70 % en peso, basado en el peso total del catalizador.

5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que el metal del óxido metálico es un metal de transición, preferentemente un metal de transición seleccionado entre Cr, Zr, Nb, Ta, V, Mo, Ni o Co, preferentemente en el que el metal es Zr o Cr.

6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el catalizador comprende hasta aproximadamente el 40 % en peso del óxido metálico, preferentemente hasta aproximadamente el 30 % en peso, basado en el peso total del catalizador.

7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que el catalizador comprende además al menos un metal adicional o un compuesto del metal adicional, preferentemente en el que el metal adicional se selecciona entre Zn, Zr, Cr, In, Co, Ni y mezclas de los mismos, preferentemente en el que el catalizador comprende hasta aproximadamente el 20 % en peso del al menos un metal adicional o un compuesto del metal adicional, preferentemente hasta aproximadamente el 10 % en peso, basado en el peso total del catalizador.

8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} existe como isómeros geométricos y la isomerización da como resultado un cambio en una relación de los isómeros E y Z del (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}.

9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores llevado a cabo a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 ºC y una presión de hasta aproximadamente 30 bares, preferentemente a una temperatura de aproximadamente 120 ºC a aproximadamente 360 ºC.

10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} se isomeriza con una conversión de al menos aproximadamente el 5 %.

11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} es un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-6}, preferentemente un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-4}.

12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} es un (hidro)(halo)fluoropropeno, preferentemente en el que el (hidro)(halo)fluoropropeno es un hidrofluoropropeno, preferentemente en el que el hidrofluoropropeno se selecciona entre tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el tetrafluoropropeno es 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze) y el procedimiento comprende isomerizar cis-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(Z)) a trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)).

14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el pentafluoropropeno es 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye) y el procedimiento comprende isomerizar E-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye(E)) a Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (1225ye(Z)).

15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el (hidro)(halo)fluoropropeno es un hidrohalofluoropropeno.

16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el hidrohalofluoropropeno es 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) y el procedimiento comprende isomerizar cis-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(Z)) a trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd (E)).

17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} es un hidrohalofluorobuteno, un halofluorobuteno o un hidrofluorobuteno.

18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el hidrofluorobuteno es 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz) y el procedimiento comprende isomerizar cis-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz(Z)) a trans-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-eno (1336mzz(E)).

19. Un procedimiento de preparación de un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} por deshidrohalogenación de una alimentación del reactor que comprende (hidro)(halo)fluoroalcano C_{3-7} para producir un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}, comprendiendo el procedimiento un procedimiento de isomerización del (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7} como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que la alimentación del reactor comprende 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa) y el procedimiento comprende las siguientes etapas:

(a) deshidrofluorar 245fa para producir una corriente de deshidrohalogenación que comprende 1234ze(Z), 1234ze(E), HF y, opcionalmente, 245fa sin reaccionar;
(b) opcionalmente recuperar el HF de la corriente de deshidrohalogenación;
(c) opcionalmente recuperar 1234ze(E) de la corriente de deshidrohalogenación; y
(d) poner en contacto la corriente de deshidrohalogenación con el catalizador que comprende un óxido metálico soportado en alúmina para isomerizar 1234ze(Z) a 1234ze(E), en donde el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a aproximadamente 200 ppm.

21. Uso de un catalizador que comprende un óxido metálico soportado en alúmina, en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a 200 ppm, en la isomerización de un (hidro)(halo)fluoroalqueno C_{3-7}.