

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 824**

51 Int. Cl.:

B01J 23/26 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2013 PCT/GB2013/051129**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2013 WO13164618**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2013 E 13727313 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2846907**

54 Título: **Procedimiento para preparar un (hidro)fluoroalqueno C3-C7 mediante deshidrohalogenación**

30 Prioridad:

02.05.2012 GB 201207666

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW P.;
MCGUINNESS, CLAIRE E. y
CAROLAN, SHERYL C.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 725 824 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 preparar un (hidro)fluoroalqueno C₃₋₇ mediante deshidrohalogenación

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar (hidro)fluoroalquenos y, en particular, a un procedimiento para preparar (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇ mediante deshidrohalogenación catalítica de hidro(halo)fluoroalcanos C₃₋₇.

10 El listado o discusión de información o un documento previamente publicado de la presente descripción no debe considerarse un reconocimiento de que la información o el documento es parte del estado de la técnica o es del conocimiento general común.

15 Los (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇ tales como los hidrofluoropropenos se pueden preparar oportunamente a partir de los correspondientes hidro(halo)fluoroalcanos mediante deshidrohalogenación. La transformación se puede efectuar térmicamente, es decir, mediante pirólisis, catalíticamente, poniendo en contacto un hidro(halo)fluoroalcano con un catalizador en condiciones adecuadas, o químicamente, normalmente poniendo en contacto un hidro(halo)fluoroalcano con bases fuertes tales como hidróxidos de metales alcalinos. Para una operación comercial, se cree preferente la deshidrohalogenación catalítica y esta se discute con más detalle a continuación.

20 El hidrofluoropropeno 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), por ejemplo, se puede preparar poniendo en contacto y deshidrofluorando el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano en estado gaseoso con óxido de cromo trivalente o con óxido de cromo trivalente parcialmente fluorado, opcionalmente en presencia de oxígeno (véase el documento US 5 679 875).

25 El documento EP-A-1900716 describe el uso de varios catalizadores, que incluyen cromia fluorada, alúmina fluorada, fluoruros metálicos, fluoruros metálicos y metales de transición soportados sobre carbono, en la deshidrofluoración del 1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) a 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze).

30 El documento WO 2008/040969 describe el uso de un catalizador de zinc/cromia para la preparación de varios (hidro)fluoropropenos, que incluyen el HFO-1225ye y el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) mediante deshidrohalogenación de los correspondientes hidro(halo)fluoropropanos.

35 A pesar de los procedimientos anteriores, la deshidrohalogenación catalítica tiene sus problemas, uno de los cuales es debido a que se cree que la química ensucia intrínsecamente el catalizador. El ensuciamiento del catalizador normalmente se controla mediante uno o más de los siguientes: (a) usando las condiciones más suaves posibles, (b) aumentando la concentración de fluoruro de hidrógeno y (c) limitando la exposición del catalizador a una elevada presión parcial de compuestos insaturados.

40 El uso de las medidas (b) y (c) anteriores es muy limitado en la preparación de (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇ mediante deshidrohalogenación catalítica (particularmente deshidrofluoración) de hidro(halo)fluoroalcanos C₃₋₇. Por consiguiente, se cree generalmente que los ciclos operativos y la vida del catalizador son relativamente cortos en comparación con la química de (hidro)fluoración. La vida del catalizador y los ciclos operativos cortos requieren una regeneración del catalizador más frecuente, o simplemente más catalizador, teniendo implicaciones económicas cada una de tales opciones. Algunos catalizadores, en particular determinados catalizadores soportados sobre alúmina y/o catalizadores basados en zirconia, puede ser difíciles de regenerar. Se cree que esto es debido a que el coque en un catalizador de deshidrohalogenación usado puede ser difícil de quemar.

45 Así pues, existe la necesidad de un procedimiento económico para preparar (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇ usando catalizadores altamente activos, estables y regenerables.

50 La invención aborda las anteriores y otras deficiencias mediante la provisión de un procedimiento para preparar un (hidro)fluoroalqueno C₃₋₇ que comprende deshidrohalogenar un hidro(halo)fluoroalcano C₃₋₇ en presencia de un catalizador que comprende un óxido metálico, o un óxido metálico parcial o totalmente fluorado, soportado sobre alúmina, o una alúmina parcial o totalmente fluorada, en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a 400 ppm. Preferentemente, el contenido de sodio del catalizador es inferior a 300 ppm, 200 ppm o 150 ppm. Es especialmente preferente que el catalizador tenga un contenido de sodio inferior a 100 ppm, 80 ppm, 60 ppm o 40 ppm. El catalizador usado en el catalizador de la invención puede contener menos de 30, 20 o 10 ppm.

55 El contenido de sodio se puede medir mediante cualquier método conocido adecuado. Métodos particularmente útiles incluyen la espectroscopía de absorción atómica (AAS) y la espectroscopía de emisión óptica (OES), tal como la espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El análisis de sodio usado en los ejemplos del presente documento fue realizado por la London and Scandanavian Metallurgical Company de Yorkshire, Inglaterra usando ICP-OES.

60 Los presentes autores se refieren anteriormente al contenido de sodio del catalizador. La cantidad de sodio indicada previamente se corresponde también con el contenido de sodio del soporte de alúmina.

65 Esto es debido a que, tal como se discute con más detalle a continuación, cualquier sodio que esté presente en el catalizador proviene normalmente de la preparación de la alúmina que forma el soporte del catalizador. En otros términos, el óxido metálico (por ejemplo zirconia) puede contener muy poco o nada de sodio.

En una realización, sin embargo, puede haber un contenido medible de sodio en el óxido metálico del catalizador (en

lugar de, o más probablemente además de, cualquier contenido de sodio en el soporte de alúmina). Por ejemplo, la cromia incluye normalmente cantidades medibles de sodio, por ejemplo, cuando la cromia se ha preparado a partir de sales sódicas.

5 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el contenido bajo de sodio de los catalizadores de la invención objeto aumenta la disponibilidad de sitios ácidos de Lewis en el catalizador, por ejemplo, en el soporte de alúmina, que se requieren para la reacción de deshidrohalogenación en la invención.

En otra realización, los catalizadores usados en la invención objeto contienen bajas cantidades de otros metales alcalinos y/o bajas cantidades de metales alcalinotérreos. En "bajas cantidades" los presentes autores incluyen las cantidades indicadas anteriormente con relación al sodio.

10 Normalmente el catalizador contiene al menos un 50 % en peso del soporte de alúmina, basado en el peso total del catalizador. En un aspecto, el catalizador contiene al menos un 60 % en peso del soporte de alúmina, preferentemente al menos un 70 % en peso, por ejemplo, al menos un 80 % en peso.

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

20 Normalmente, el metal del óxido metálico es cualquier metal que forma un (oxi)fluoruro metálico que tiene carácter de 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 preferente, el metal es zirconio o cromo.

25 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. Este se puede denominar también promotor metálico. 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.

30 Para evitar cualquier duda, el metal adicional (o compuesto del mismo) no puede ser el mismo metal del óxido metálico para cualquier catalizador dado. Por ejemplo, si el catalizador comprende un óxido de cromo soportado sobre el soporte de alúmina, el al menos un metal adicional puede ser cualquier metal adecuado, incluyendo los metales listados en el párrafo anterior, distinto al cromo.

35 En un aspecto preferente, el compuesto del metal adicional es un óxido, un fluoruro o un oxifluoruro del metal adicional.

40 Cuando está presente, la cantidad total del metal adicional o del compuesto del metal adicional presente en los catalizadores de la invención normalmente es de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 25 % en peso, basado en el peso total del catalizador. Cantidades preferentes del metal adicional o del compuesto del metal adicional son de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 20 %, convenientemente de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 15 %. En algunas realizaciones, el catalizador contiene el metal adicional o el compuesto del metal adicional en una cantidad de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso del catalizador, tal como de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 8 % en peso del catalizador, por ejemplo, de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 5 % en peso.

45 Se ha de entender que la cantidad del metal adicional o del compuesto del metal adicional citada en el presente documento se refiere a la cantidad del metal elemental, ya esté presente como metal elemental o como compuesto del metal.

50 Se puede usar cualquier soporte de alúmina adecuado para el catalizador siempre que lleve a un catalizador que tenga las bajas cantidades de sodio especificadas en el presente documento. Tal alúmina está disponible en el mercado, por ejemplo, comercializada por BASF o ASM Catalysts LLC. La alúmina se puede preparar mediante precipitación a partir de, por ejemplo, una solución de amoníaco con una sal de aluminio adecuada, tal como nitrato de aluminio.

55 El catalizador usado en la invención objeto se puede preparar mediante impregnación de una alúmina con bajo contenido de sodio disponible en el mercado con el óxido metálico y, opcionalmente, cualquier metal adicional o compuesto del mismo. Esto se puede conseguir mediante cualquier medio adecuado conocido en la técnica de la fabricación de catalizadores, por ejemplo, mediante impregnación de la alúmina con una sal o sales metálicas precursoras adecuadas a partir de las cuales se puede generar fácilmente el óxido metálico (y cualquier metal adicional o compuesto del mismo) con un procesamiento termoquímico adecuado.

65 A modo de ejemplo, la cromia no se puede impregnar directamente en la alúmina. Normalmente, por tanto, para la impregnación se usa una sal de cromo que es soluble en agua u otro disolvente adecuado. Sales de cromo adecuadas incluyen el nitrato de cromo (III) y complejos de hexaaquacromo tales como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$. Tras la impregnación de la sal de cromo en un disolvente adecuado, y antes de su uso, el catalizador se calcina al aire y/o

en nitrógeno a temperaturas de, por ejemplo, 150 a 500 °C. Un ejemplo de la preparación de tal catalizador se describe en el documento EP-A-366797, que se incorpora por referencia en el presente documento.

5 De forma alternativa, el catalizador usado en el procedimiento de la invención se puede preparar mediante coprecipitación de una sal o sales de aluminio precursoras adecuadas con una sal metálica precursora adecuada del óxido metálico (y cualquier metal adicional o compuesto del mismo) en un disolvente tal como agua al adicionar amoníaco o hidróxido de amonio. El procesamiento termoquímico (calcinación, por ejemplo) del producto precipitado resultante produce el catalizador deseado.

10 Otro método de preparación de los catalizadores de la invención es mediante deposición en fase de vapor. Esta supone impregnar el soporte poniéndolo en contacto con los vapores de compuestos metálicos adecuadamente volátiles. Puede ser deseable calentar el soporte durante este contacto a fin de efectuar la descomposición del vapor, permitiendo así que el compuesto del metal activo impregne el soporte. Compuestos adecuadamente volátiles incluyen compuestos de alquilo tales como dimetilzinc o complejos de 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).
 15 Los catalizadores con bajo contenido de sodio usados en la invención objeto contienen un óxido metálico soportado sobre alúmina. Ejemplos incluyen cromia o zirconia soportada sobre alúmina (con bajo contenido de sodio), es decir, óxido de cromo u óxido de zirconio soportado sobre alúmina (con bajo contenido de sodio). Antes de ponerlo en contacto con el hidro(halo)fluoroalcano C₃₋₇ para efectuar la deshidrohalogenación, el catalizador usado en la invención objeto se pretrata normalmente mediante fluoración. Dicho pretratamiento es conocido en la técnica e implica por lo general el secado del catalizador en gas nitrógeno a temperatura elevada seguido de una perfluoración con HF (opcionalmente diluido con nitrógeno) a temperatura elevada.

20 Por consiguiente, aunque el catalizador original (denominado también precatalizador) es un óxido metálico (por ejemplo, cromia o zirconia) soportado sobre alúmina (con bajo contenido de sodio), el catalizador usado al inicio de la deshidrohalogenación normalmente es un óxido metálico parcial o totalmente fluorado (es decir, un oxifluoruro metálico o un fluoruro metálico) soportado sobre una alúmina con bajo contenido de sodio parcial o totalmente fluorada (por ejemplo, un oxifluoruro de alúmina o un fluoruro de alúmina). Esto se debe a que durante el pretratamiento al menos algunos de los átomos de oxígeno del catalizador están sustituidos por átomos de flúor. Asimismo, al usarlos durante la reacción de deshidrohalogenación del (hidro)fluoroalqueno C₃₋₇, el contenido de flúor de los catalizadores se espera que aumente.

25 Los catalizadores usados en la presente invención pueden ser amorfos. Con este término, los presentes autores quieren decir que el catalizador no muestra características cristalinas sustanciales cuando se analiza, por ejemplo, mediante difracción de rayos X. De forma alternativa, el catalizador puede exhibir cierto carácter cristalino, en el soporte de alúmina y/o el óxido metálico.

30 Los catalizadores de la invención tienen normalmente un área superficial de al menos 50 m²/g, por ejemplo de 50 a aproximadamente 350 o 400 m²/g, preferentemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 250 m²/g, tal como de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 m²/g, antes de ser sometidos al pretratamiento. El tratamiento de prefluoración normalmente tiene el efecto de reducir el área superficial del catalizador. Tras el tratamiento de prefluoración los catalizadores de la invención tienen normalmente un área superficial de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 m²/g, preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 m²/g, tal como de aproximadamente 50 a 150 m²/g.

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

40 Durante su uso, el catalizador se puede regenerar o reactivar periódicamente mediante calentamiento al aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire se puede usar como una mezcla con un gas inerte tal como nitrógeno o con fluoruro de hidrógeno, el cual sale caliente del procedimiento de tratamiento del catalizador y se puede usar directamente en procedimientos de fluoración que emplean el catalizador reactivado. Se ha encontrado que normalmente el catalizador agotado del procedimiento de la invención es inesperadamente fácil de regenerar en comparación con los catalizadores de alúmina conocidos. El catalizador de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio de la invención se cree que es particularmente sencillo de regenerar.

45 Normalmente, el procedimiento de la invención comprende poner en contacto el hidro(halo)fluoroalcano C₃₋₇ con o sin fluoruro de hidrógeno (HF) añadido en la fase líquida o de vapor (preferentemente en la fase de vapor) y se puede llevar a cabo a una temperatura de 0 a 400 °C, por ejemplo, de 50 a 400 °C. En determinadas realizaciones preferentes, el procedimiento se puede llevar a cabo sin alimentación conjunta de HF. El procedimiento se puede llevar a cabo a presión atmosférica, sub- o superatmosférica, preferentemente de hasta aproximadamente 3000 kPa (30 bares), por ejemplo de aproximadamente 100 kPa (1 bares) a aproximadamente 2500 kPa (25 bares).

50 Preferentemente, el hidro(halo)fluoroalcano se pone en contacto sin HF (por ejemplo sin una alimentación de HF) en la fase de vapor a una temperatura de 200 a 360 °C, más preferentemente de 240 a 320 °C. Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo a una presión de 100 a 2000 kPa (1 a 20 bares). Por supuesto el experto en la técnica apreciará que las condiciones preferentes (por ejemplo, temperatura, presión...) para llevar a cabo el procedimiento de la invención pueden variar (incluso fuera de los intervalos anteriores) dependiendo de la naturaleza del hidro(halo)fluoroalcano y el (hidro)fluoroalqueno, y el catalizador que se está empleando.

55 El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como una mezcladora estática, un reactor de tanque agitado o un vaso de separación vapor-líquido agitado. El procedimiento de la

invención se puede llevar a cabo de forma discontinua o de forma continua. Tanto el procedimiento discontinuo como el procedimiento continuo se pueden llevar a cabo en un modo de "un solo recipiente", o usando dos o más zonas de reacción y/o vasos de reacción discretos. Por supuesto, incluso en un procedimiento "continuo", el experto en la técnica apreciará que es necesario detener periódicamente el procedimiento, por ejemplo, para mantenimiento y/o regeneración del catalizador.

La deshidrofluoración se puede llevar a cabo en ausencia de una alimentación de HF si bien es deseable en determinadas realizaciones usar cierta cantidad de HF a fin de prevenir y/o retardar la descomposición excesiva de la alimentación de compuestos orgánicos y/o la coquización del catalizador. Normalmente, la relación HF:compuestos orgánicos en el procedimiento de la invención si se emplea 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, tal como se usa en el presente documento, un (hidro)fluoroalqueno es un alqueno en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por flúor.

A menos que se indique lo contrario, tal como se usa en el presente documento, un hidro(halo)fluoroalcano es un alcano en el que al menos un átomo de hidrógeno, pero no todos, está sustituido por un átomo de flúor y, opcionalmente, al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por un halógeno seleccionado entre cloro, bromo y yodo. Así pues, los hidro(halo)fluoroalcanos contienen al menos un hidrógeno, al menos un flúor y, opcionalmente, al menos un halógeno seleccionado entre cloro, bromo y yodo. En otros términos, la definición de un hidro(halo)fluoroalcano incluye un hidrofluoroalcano, es decir, un alcano en el que al menos uno de los átomos de hidrógeno, pero no todos, está sustituido por flúor.

Para evitar cualquier duda, tal como se usa en el presente documento, cualquier referencia a un (hidro)fluoroalqueno, hidrofluoroalcano o hidro(halo)fluoroalcano C_{3-7} se refiere a un (hidro)fluoroalqueno, hidrofluoroalcano o hidro(halo)fluoroalcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, es decir, hidro(halo)fluoropropano, -butano, -pentano, -hexano o -heptano o a un (hidro)fluoro-propeno, -buteno, -penteno, -hexeno o -hepteno.

Los (hidro)fluoroalquenos producidos mediante el procedimiento de la invención contienen un doble enlace y, por tanto, pueden existir como isómeros geométricos E (*entgegen* u opuestos) y Z (*zusammen* o juntos) con respecto a cada doble enlace individual. Todos estos isómeros y mezclas de los mismos están incluidos en el alcance de la invención.

A menos que se indique lo contrario, tal como se usa en el presente documento, con el término "deshidrohalogenación" (o deshidrohalogenar) los presentes autores se refieren a la eliminación de un haluro de hidrógeno (por ejemplo, HF, HCl, HBr o HI), por ejemplo de un hidro(halo)fluoroalcano. Así pues, el término "deshidrohalogenación" incluye la "deshidrofluoración", la "deshidrocloración", la "deshidrobromación" y la "deshidroyodación" de un hidro(halo)fluoroalcano.

El procedimiento de la invención es adecuado para preparar cualquier hidro(halo)fluoroalcano C_{3-7} mediante deshidrohalogenación (por ejemplo, deshidrofluoración o deshidrocloración) de un hidro(halo)fluoroalcano C_{3-7} . Opcionalmente, el hidro(halo)fluoroalcano C_{3-7} se puede fluorar en primer lugar para dar un hidrofluoroalcano C_{3-7} , que después se puede deshidrofluorar para dar un (hidro)fluoroalqueno C_{3-7} .

Preferentemente, el (hidro)fluoroalqueno C_{3-7} es un (hidro)fluoropropeno preparado mediante deshidrohalogenación de un hidro(halo)fluoropropano. La invención es particularmente adecuada para la preparación de (hidro)fluoropropenos e (hidro)fluorobutenos, especialmente (hidro)fluoropropenos.

A modo de ejemplo, y para simplificar, a menos que se indique lo contrario, el resto de la memoria descriptiva describirá el procedimiento de la invención con referencia a la preparación de (hidro)fluoropropenos. El experto en la técnica entenderá que tal discusión es aplicable igualmente a la preparación de (hidro)fluoroalquenos C_{4-7} .

Los (hidro)fluoropropenos preparados mediante el procedimiento de la invención pueden contener 0, 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de hidrógeno y 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de flúor. (Hidro)fluoropropenos preferentes son aquellos que tienen de 3 a 5 átomos de flúor (y por tanto de 1 a 3 átomos de hidrógeno), particularmente 4 o 5 átomos de flúor (y por tanto de 1 o 2 átomos de hidrógeno). En otros términos, (hidro)fluoropropenos preferentes son los trifluoropropenos, tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos, particularmente los tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos y, especialmente, los tetrafluoropropenos.

Un trifluoropropeno preferente preparado mediante el procedimiento de la invención es el 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf).

El 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze, tanto el isómero *cis* como el *trans*) y el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) son tetrafluoropropenos preferentes que se preparan mediante el procedimiento de la invención.

Un pentafluoropropeno preferente preparado mediante el procedimiento de la invención es el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO- 1225ye, tanto el isómero *cis* como el *trans*).

Los (hidro)fluoropropenos que se pueden producir mediante el procedimiento de la invención se pueden preparar partiendo de uno o más de un gran número de hidro(halo)fluoropropanos. El HFO-1243zf se puede preparar convenientemente mediante deshidrohalogenación de compuestos del tipo $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$, en los que X es un halógeno (F, Cl, Br, I). Particularmente preferentes son los compuestos de este tipo en los que X es F o Cl, específicamente $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-254fb) o $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (HFC-253fb).

En una realización preferente, el HFO-1234yf se prepara mediante deshidrofluoración del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) o del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ea). Preferentemente, el HFO-1234ze se prepara mediante deshidrofluoración del 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).

En un aspecto preferente, el HFO-1225ye se prepara mediante deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea).

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo comparativo 1 - Deshidrofluoración del 245fa a 1234ze (ZrO₂/alúmina con alto contenido de Na)

Este ejemplo describe la deshidrofluoración de HFC-245fa a HFO-1234ze usando un catalizador de zirconio soportado sobre alúmina con alto contenido de sodio.

Preparación del catalizador

Se impregnaron 50 ml (39,2925 g) de esferas de alúmina (obtenidas en Aldrich con un contenido de sodio de 2340 ppm y con un diámetro de 5 mm y un área superficial de 310 m²/g) durante la noche con una solución de oxiclورو de zirconio (IV) octahidrato (10,4467 g) en etanol absoluto (463 g). El etanol se eliminó después mediante destilación al vacío y finalmente el catalizador se secó a 150 °C de nuevo al vacío. La carga de Zr del catalizador, tal como se preparó, era nominalmente del 7,5 % p/p (la carga real de Zr del catalizador se midió y se encontró que era del 1,81 % p/p) y el área superficial del catalizador impregnado era de 251,33 m²/g.

Ensayo del catalizador

El catalizador de Zr/alúmina se ensayó a presión atmosférica usando una alimentación de 245fa puro. El aparato de ensayo atmosférico se equipó con 2 tubos de reactor, cada uno con alimentaciones independientes de HF, compuestos orgánicos y nitrógeno. Para este estudio, cada tubo de reactor se cargó con el catalizador descrito anteriormente (reactor A: 5 ml, reactor B: 2 ml). En ambos reactores el catalizador se secó en primer lugar en nitrógeno (60 ml/min) a 200 °C durante 72 horas. Después se prefluoraron con HF diluido en nitrógeno (30 ml/min de HF y 20 ml/min de N₂) a 200 °C durante 1 hora. En ese momento se detuvo el flujo de nitrógeno y los catalizadores se trataron con HF puro y la temperatura se elevó desde 200 °C hasta 450 °C a 40 °C/h. Estas condiciones se mantuvieron durante una hora más antes de enfriar los catalizadores hasta 200 °C. El flujo de HF se detuvo entonces y se reemplazó con un flujo de nitrógeno (60 ml/min), y los catalizadores estuvieron listos para su uso cuando ya no se detectó más HF en los gases de escape del reactor.

A continuación se alimentó 245fa (20 ml/min) al reactor (A) y la temperatura del reactor se ajustó hasta que se consiguió una conversión del 245fa de aproximadamente el 40 %. Estas condiciones se mantuvieron y los gases de escape del reactor se muestrearon periódicamente. Cuando fue necesario, se aumentó la temperatura del reactor a fin de mantener la conversión del 245fa en aproximadamente el nivel deseado del 40 % hasta un límite arbitrario de 340 °C. Se alimentó también 245fa (10-30 ml/min) al reactor (B) y se determinaron la conversión y el rendimiento como una función de la temperatura y el tiempo de contacto.

El experimento se llevó a cabo a presión atmosférica sin una alimentación conjunta de HF. Los resultados se presentan en la Tabla 1 y se ilustran en la Figura 1.

Tabla 1: Resultados del rendimiento del catalizador y del ensayo de estabilidad

Temperatura (°C)	Tiempo en línea (h)	E-1234ze (% mol)	Z-1234ze (% mol)	245fa (% mol)	Conversión del 245fa (%)	Relación E:Z
250	-1	17,0	3,4	79,6	20,4	4,9
250	-0,45	12,5	2,4	85,1	14,9	5,1
275	-0,5	19,7	4,2	76,1	23,9	4,7
275	-0,25	20,5	4,3	75,3	24,7	4,8
300	0	30,6	6,8	62,6	37,4	4,5
300	0,15	34,6	7,8	57,6	42,4	4,4

ES 2 725 824 T3

(continuación)

Temperatura (°C)	Tiempo en línea (h)	E-1234ze (% mol)	Z-1234ze (% mol)	245fa (% mol)	Conversión del 245fa (%)	Relación E:Z
300	0,3	34,1	7,8	58,1	41,9	4,4
300	18	43,3	9,4	47,3	52,7	4,6
300	19	34,2	7,5	58,4	41,6	4,6
300	20	32,7	7,1	60,2	39,8	4,6
325	23	48,4	11,1	40,5	59,5	4,4
320	24	43,4	10,4	46,3	53,7	4,2
325	25	47,8	10,5	41,7	58,3	4,6
325	42	42,2	9,9	47,9	52,1	4,3
325	58	41,3	9,8	48,9	51,1	4,2
325	59	40,1	9,4	50,5	49,5	4,3
330	60	54,2	13,3	32,5	67,5	4,1
330	64	46,9	11,3	41,7	58,3	4,1
330	80	37,7	9,0	53,3	46,7	4,2
330	82	26,5	6,1	67,4	32,6	4,3
325	83	18,8	4,1	77,1	22,9	4,5
325	83,5	19,8	4,4	75,8	24,2	4,5
325	85	32,6	7,6	59,7	40,3	4,3
325	86	34,2	8,1	57,7	42,3	4,2
330	87	39,9	9,1	51,0	49,0	4,4
330	88	37,6	8,6	53,8	46,2	4,4
330	89	35,9	8,7	55,4	44,6	4,1
335	105	47,9	10,3	41,8	58,2	4,7
335	106	51,2	10,1	38,7	61,3	5,1
335	108	43,3	9,1	47,6	52,4	4,8
335	109	21,5	4,3	74,2	25,8	4,9
340	110	31,5	7,5	61,0	39,0	4,2
340	111	24,5	5,5	70,0	30,0	4,4
340	127	31,0	6,9	62,0	38,0	4,5
340	128	35,9	8,9	55,2	44,8	4,0
340	129	35,6	8,6	55,8	44,2	4,1
340	130	36,5	8,8	54,7	45,3	4,1
340	146	32,9	8,2	58,9	41,1	4,0
340	147	32,4	7,8	59,8	40,2	4,1
340	149	30,3	7,3	62,4	37,6	4,2
340	166	35,5	8,9	55,6	44,4	4,0
340	167	26,9	6,7	66,5	33,5	4,0
340	168	27,4	6,7	65,9	34,1	4,1

(continuación)

Temperatura (°C)	Tiempo en línea (h)	E-1234ze (% mol)	Z-1234ze (% mol)	245fa (% mol)	Conversión del 245fa (%)	Relación E:Z
340	170	27,4	6,7	65,9	34,1	4,1
340	186	29,6	7,3	63,1	36,9	4,1
340	188	30,3	7,1	62,5	37,5	4,3
340	190	23,3	4,8	71,9	28,1	4,8
340	197	25,2	6,2	68,6	31,4	4,0
340	213	20,1	5,1	74,8	25,2	4,0

La reacción comenzó inmediatamente a 250 °C dando una mezcla de 245fa sin reaccionar y los isómeros E y Z de 1234ze, tal como se esperaba. La conversión del 245fa deseada se consiguió a aproximadamente 300 °C. Esta conversión se mantuvo durante aproximadamente 213 horas elevando la temperatura finalmente hasta 340 °C, el límite para este experimento. En una operación normal no se detectaron subproductos ya que estos se encontraban por debajo de los límites de detección para el método analítico de GC. Sin embargo, se tomaron periódicamente muestras más concentradas y en estas fue posible detectar, aunque no cuantificar, los subproductos trifluorometilacetileno y 1234zc ($F_2C=CH_2CHF_2$). Hubo una dispersión considerable de los datos aunque esta tendía a coincidir con perturbaciones de la alimentación causadas, por ejemplo, tras llenar hasta arriba el depósito de alimentación o tras las pausas debidas a fines de semana, etc. Admitiendo los máximos y mínimos debidos a estas perturbaciones parecía que el rendimiento del catalizador se deterioraba lentamente a lo largo de las 213 horas del experimento.

Mediante integración de los datos de la Tabla 1 se puede observar que a lo largo del curso de las 213 horas del experimento la conversión media del 245fa fue del 43,7 %. La selectividad media por el E-1234ze fue del 81 % y, por tanto, la relación media de los isómeros E:Z fue de 4,26:1. En una escala de 1 m³ (de catalizador) la tasa de producción media de E-1234ze habría sido equivalente a 0,47 te/h. Al final de las 213 horas el área superficial del catalizador se midió en 27,8 m²/g y el nivel de coque del catalizador se midió mediante TGA en un 2,1 % en peso y el coque fue muy resistente a la combustión.

Se intentó la regeneración *in situ* del catalizador en el reactor a 340, 380 y 450 °C con aire (3 ml/min) diluido en nitrógeno (60 ml/min). Aunque estas regeneraciones combinadas eran eficaces en la eliminación del coque, no eran eficaces en cuanto a devolver para nada la actividad del catalizador a su actividad inicial. Así, la vida útil del catalizador soportado sobre alúmina se limitaba a 1 ciclo operativo.

Estudios de la temperatura y el tiempo de contacto

El objeto de este experimento era medir la respuesta de la reacción a cambios en la temperatura y el tiempo de contacto y usar los datos para explorar la cinética y la termodinámica subyacentes de la reacción. A fin de que el reactor se aproximara a condiciones diferenciales se usó una carga de catalizador relativamente pequeña con tiempos de contacto cortos. Los datos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos de la temperatura y el tiempo de contacto

Alimentación 245fa (ml/min)	Temp. (°C)	Tiempo de contacto medio (s)	245fa (bares, x 10 ² kPa)	1234ze (bares, x 10 ² kPa)	HF (bares, x 10 ² kPa)	E-1234ze (% mol)	Z-1234ze (% mol)
10	275	5,48	0,45	0,28	0,28	31,57	6,47
20	275	2,86	0,56	0,22	0,22	23,70	4,86
30	275	1,96	0,64	0,18	0,18	18,02	3,66
10	300	5,02	0,35	0,33	0,33	40,10	8,59
20	300	2,61	0,44	0,28	0,28	32,16	7,02
30	300	1,83	0,57	0,22	0,22	22,61	4,88
10	325	4,50	0,21	0,40	0,40	53,75	12,11
20	325	2,34	0,29	0,36	0,36	44,75	10,33
30	325	1,64	0,40	0,30	0,30	34,62	7,97

(continuación)

Alimentación 245fa (ml/min)	Temp. (°C)	Tiempo de contacto medio (s)	245fa (bares, x 10 ² kPa)	1234ze (bares, x 10 ² kPa)	HF (bares, x 10 ² kPa)	E-1234ze (% mol)	Z-1234ze (% mol)
10	350	4,13	0,13	0,44	0,44	63,25	14,43
20	350	2,14	0,19	0,41	0,41	55,08	13,36
30	350	1,48	0,26	0,37	0,37	48,04	11,28
10	375	3,91	0,10	0,45	0,45	65,90	16,31
20	375	2,00	0,14	0,43	0,43	59,98	15,31
30	375	1,41	0,24	0,38	0,38	48,26	12,48
		245fa (% mol)	245fa (ml/min)	1234ze (ml/min)	HF (ml/min)	Suma (ml/min)	Flujo medio (ml/min)
10	275	61,96	6,20	3,80	3,80	13,80	11,90
20	275	71,43	14,29	5,71	5,71	25,71	22,86
30	275	78,32	23,50	6,50	6,50	36,50	33,25
10	300	51,31	5,13	4,87	4,87	14,87	12,43
20	300	60,82	12,16	7,84	7,84	27,84	23,92
30	300	72,51	21,75	8,25	8,25	38,25	34,12
10	325	34,14	3,41	6,59	6,59	16,59	13,29
20	325	44,92	8,98	11,02	11,02	31,02	25,51
30	325	57,41	17,22	12,78	12,78	42,78	36,39
10	350	22,33	2,23	7,77	7,77	17,77	13,88
20	350	31,56	6,31	13,69	13,69	33,69	26,84
30	350	40,68	12,20	17,80	17,80	47,80	38,90
10	375	17,79	1,78	8,22	8,22	18,22	14,11
20	375	24,71	4,94	15,06	15,06	35,06	27,53
30	375	39,25	11,78	18,22	18,22	48,22	39,11

Se encontró que la expresión cinética que mejor se ajustaba a todos los conjuntos de datos era aquella para el equilibrio complejo A = B + C:

$$\frac{dC}{dt} = -k \frac{(C_{A_0}^2 - C_{A_e} C)(C_{A_e} - C)}{(C_{A_0} - C_{A_e})^2}$$

5

La calidad de los ajustes a los datos obtenidos usando esta ley de velocidad se puede apreciar mediante inspección de la Figura 2. Ajustando cada conjunto de datos a esta ecuación es posible determinar constantes de velocidad global y niveles en equilibrio de 245fa, 1234ze y HF. Las constantes de velocidad se usaron para calcular los parámetros de Arrhenius de la reacción y los datos de equilibrio se usaron para calcular las constantes de equilibrio. Estas se usaron después para determinar la energía libre de la reacción y posteriormente el calor y la entropía de la reacción. Por tanto, usando la ecuación de Vant Hoff era posible calcular la constante de equilibrio a cualquier temperatura. Los datos clave y los parámetros calculados se presentan en la Tabla 3 y se ilustran en la Figura 3.

15

Tabla 3: Parámetros cinéticos y termodinámicos

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (K)	ln k _n	[245fa] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)	[1234ze] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)
275	548	0,001825	-1,41634	0,4186	0,2907
300	573	0,001745	-1,03423	0,30906	0,34547
325	598	0,001672	-0,47626	0,21	0,395

(continuación)

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (K)	ln k _n	[245fa] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)	[1234ze] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)
350	623	0,001605	0,03999	0,1247	0,43765
375	648	0,001543	0,11489	0,0867	0,45665
		[HF] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)	K _{eq}	ln K _{eq}	ΔG _r (J/mol)
275	548	0,2907	0,201879	-1,60009	7290,114
300	573	0,34547	0,386169	-0,95148	4532,772
325	598	0,395	0,742976	-0,29709	1477,07
350	623	0,43765	1,535987	0,429173	-2222,95
375	648	0,45665	2,405181	0,877625	-4728,18

A partir del gráfico de Arrhenius ilustrado en la Figura 3 fue posible calcular:

- 5
- Energía de activación (E_{act}) = 55,7 kJ/mol
 - Ln del factor preexponencial (Ln A) = 10,756

Análogamente, a partir del gráfico de dG_r frente a la temperatura fue posible calcular:

- 10
- Calor de reacción (dH_r) = +74,76 kJ/mol
 - Entropía de la reacción (dS_r) = +123,17 J/mol.K

Por tanto, se puede calcular la constante de equilibrio a cualquier temperatura usando la ecuación de Vant Hoff:

$$K = \text{Exp} \left[\frac{dH}{RT} - \frac{dS}{R} \right]$$

15

Ejemplo 2 - Deshidrofluoración del 245fa a 1234ze (Cr₂O₃/alúmina con bajo contenido de Na)

20 El catalizador usado para este Ejemplo era un catalizador de cromia soportada sobre alúmina (denominado TR1787) que contenía 111 ppm de sodio y que tenía un área superficial de 140,6 m²/g, para la deshidrofluoración del 245fa.

25 El catalizador se ensayó a presión atmosférica usando una alimentación de 245fa puro. Para la exploración del catalizador y los estudios cinéticos, el reactor se cargó con 2 ml de catalizador, el cual se secó primero en nitrógeno (60 ml/min) a 200 °C durante 72 horas. Después se prefluoró con HF diluido en nitrógeno (30 ml/min de HF y 20 ml/min de N₂) a 200 °C durante 1 hora. En ese momento se detuvo el flujo de nitrógeno y el catalizador se trató con HF puro y la temperatura se elevó desde 200 °C hasta 450 °C a 40 °C/h. Estas condiciones se mantuvieron durante una hora más antes de enfriar el catalizador hasta 200 °C. El flujo de HF se detuvo entonces y se reemplazó con un flujo de nitrógeno (60 ml/min), y el catalizador estuvo listo para su uso cuando ya no se detectó más HF en los gases de escape del reactor. Los datos obtenidos se resumen en las Tablas 4 y 5 y se ilustran en la Figura 4.

30

Tabla 4: Datos del TR1787

Temp (°C)	TC medio (s)	245fa (bares, x 10 ² kPa)	1234ze (bares, x 10 ² kPa)	HF (bares, x 10 ² kPa)	Suma (bares, x 10 ² kPa)	245fa en (ml/min)	1243zeE (% mol)
275	22,01	0,46	0,27	0,27	1,00	2,5	31,36
275	10,95	0,45	0,28	0,28	1,00	5	32,60
275	5,48	0,45	0,28	0,28	1,00	10	32,41
275	2,77	0,48	0,26	0,26	1,00	20	29,83
275	1,87	0,51	0,24	0,24	1,00	30	27,15
275	0,95	0,56	0,22	0,22	1,00	60	23,67

ES 2 725 824 T3

(continuación)

	1243zeZ (% mol)	245fa (% mol)	245fa (ml/min)	1234ze (ml/min)	HF (ml/min)	Suma (ml/min)	Flujo medio (ml/min)
275	5,87	62,78	1,57	0,93	0,93	3,43	2,97
275	5,79	61,61	3,08	1,92	1,92	6,92	5,96
275	5,79	61,80	6,18	3,82	3,82	13,82	11,91
275	5,49	64,68	12,94	7,06	7,06	27,06	23,53
275	5,05	67,80	20,34	9,66	9,66	39,66	34,83
275	4,41	71,92	43,15	16,85	16,85	76,85	68,43
	TC medio	245fa	1234ze	HF	Suma	245fa en	1243ze E
	(s)	(bares, x 10² kPa)	(bares, x 10² kPa)	(bares, x 10² kPa)	(bares, x 10² kPa)	(ml/min)	(% mol)
300	19,62	0,29	0,35	0,35	1,00	2,5	45,83
300	9,83	0,30	0,35	0,35	1,00	5	45,43
300	4,92	0,30	0,35	0,35	1,00	10	44,82
300	2,51	0,34	0,33	0,33	1,00	20	40,52
300	1,71	0,39	0,30	0,30	1,00	30	36,11
300	0,90	0,52	0,24	0,24	1,00	60	26,33
	1243zeZ (% mol)	245fa (% mol)	245fa (ml/min)	1234ze (ml/min)	HF (ml/min)	Suma (ml/min)	Flujo medio (ml/min)
300	8,68	45,48	1,14	1,36	1,36	3,86	3,18
300	8,40	46,17	2,31	2,69	2,69	7,69	6,35
300	8,76	46,42	4,64	5,36	5,36	15,36	12,68
300	8,21	51,26	10,25	9,75	9,75	29,75	24,87
300	7,41	56,48	16,94	13,06	13,06	43,06	36,53
300	5,51	68,16	40,90	19,10	19,10	79,10	69,55
	TC medio (s)	245fa (bares, x 10² kPa)	1234ze (bares, x 10² kPa)	HF (bares, x 10² kPa)	Suma (bares, x 10² kPa)	245fa en (ml/min)	1243zeE (% mol)
325	17,82	0,19	0,41	0,41	1,00	2,5	57,17
325	8,89	0,18	0,41	0,41	1,00	5	57,45
325	4,47	0,19	0,40	0,40	1,00	10	56,04
325	2,27	0,22	0,39	0,39	1,00	20	52,60
325	1,54	0,26	0,37	0,37	1,00	30	48,30
325	0,82	0,38	0,31	0,31	1,00	60	36,30
	1243zeZ (% mol)	245fa (% mol)	245fa (ml/min)	1234ze (ml/min)	HF (ml/min)	Suma (ml/min)	Flujo medio (ml/min)
325	11,32	31,51	0,79	1,71	1,71	4,21	3,36
325	11,60	30,94	1,55	3,45	3,45	8,45	6,73
325	11,81	32,15	3,21	6,79	6,79	16,79	13,39
325	11,40	36,00	7,20	12,80	12,80	32,80	26,40
325	10,56	41,14	12,34	17,66	17,66	47,66	38,83
325	8,12	55,57	33,34	26,66	26,66	86,66	73,33
	TC medio	245fa	1234ze	HF	Suma	245fa en	1243ze E
	(s)	(bares, x 10² kPa)	(bares, x 10² kPa)	(bares, x 10² kPa)	(bares, x 10² kPa)	(ml/min)	(% mol)
350	16,46	0,12	0,44	0,44	1,00	2,5	65,66
350	8,20	0,11	0,44	0,44	1,00	5	66,17
350	4,10	0,11	0,44	0,44	1,00	10	65,64
350	2,08	0,14	0,43	0,43	1,00	20	61,64

(continuación)

	TC medio	245fa	1234ze	HF	Suma	245fa en	1243ze E
	(s)	(bares, x 10 ² kPa)	(ml/min)	(% mol)			
350	1,43	0,19	0,40	0,40	1,00	30	54,87
350	0,80	0,44	0,28	0,28	1,00	60	32,27
	1243zeZ	245fa	245fa	1234ze	HF	Suma	Flujo medio
	(% mol)	(% mol)	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)
350	13,25	21,08	0,53	1,97	1,97	4,47	3,49
350	13,99	19,84	0,99	4,01	4,01	9,01	7,00
350	14,41	19,95	1,99	8,01	8,01	18,01	14,00
350	13,91	24,45	4,89	15,11	15,11	35,11	27,56
350	12,65	32,48	9,74	20,26	20,26	50,26	40,13
350	6,64	61,09	36,66	23,34	23,34	83,34	71,67
	TC medio	245fa	1234ze	HF	Suma	245fa en	1243ze E
	(s)	(bares, x 10 ² kPa)	(ml/min)	(% mol)			
375	15,43	0,07	0,46	0,46	1,00	2,5	71,29
375	7,68	0,07	0,47	0,47	1,00	5	71,45
375	3,84	0,07	0,47	0,47	1,00	10	70,65
375	1,97	0,11	0,44	0,44	1,00	20	64,40
375	1,37	0,19	0,41	0,41	1,00	30	55,24
375	0,74	0,34	0,33	0,33	1,00	60	39,22
	1243zeZ	245fa	245fa	1234ze	HF	Suma	Flujo medio
	(% mol)	(% mol)	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)	(ml/min)
375	14,86	13,85	0,35	2,15	2,15	4,65	3,58
375	15,94	12,60	0,63	4,37	4,37	9,37	7,18
375	16,69	12,65	1,27	8,73	8,73	18,73	14,37
375	15,46	20,14	4,03	15,97	15,97	35,97	27,99
375	13,33	31,43	9,43	20,57	20,57	50,57	40,28
375	9,63	51,16	30,69	29,31	29,31	89,31	74,65

Tabla 5: Datos cinéticos y termodinámicos del TR1787

°C	K	1/K	ln k	k (s ⁻¹)	[245fa] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)
275	548	0,001825	-0,51083	0,6	0,455
300	573	0,001745	-0,24846	0,78	0,295
325	598	0,001672	0,09531	1,1	0,185
350	623	0,001605	0,300105	1,35	0,105
375	648	0,001543	0,438255	1,55	0,07
	[1234ze] _{eq} (bares, x 10 ² kPa)	[HF] (bares, x 10 ² kPa)	K _{eq}	ln k _{eq}	ΔG _r (J/mol)
275	0,2725	0,2725	0,163201	-1,81278	8259,136
300	0,3525	0,3525	0,421208	-0,86463	4119,027
325	0,4075	0,4075	0,897601	-0,10803	537,0967
350	0,4475	0,4475	1,907202	0,645637	-3344,16
375	0,465	0,465	3,088929	1,127824	-6076,12

- 5 La calidad de los ajustes de la ley de velocidad en equilibrio a los datos era excelente, confirmando adicionalmente su validez para describir la cinética de la reacción 245fa→1234ze descrita anteriormente. En cada caso quedaba claro que la reacción había alcanzado el equilibrio a cada temperatura usada en el estudio. Este dato se usó para

calcular los parámetros de Arrhenius asociados a la reacción catalizada por el TR1787 y para estimar la entalpía y la entropía de la reacción.

- 5 Las Figuras 5 y 6 ilustran los ajustes de las ecuaciones de Arrhenius, Gibbs, y Van't Hoff a los datos relevantes, y a partir de estos ajustes se calculó la energía de activación, el factor preexponencial, la entalpía y la entropía de la reacción, véase la Tabla 6.

Tabla 6: Parámetros cinéticos y termodinámicos

Parámetro	Nueva estimación	Antigua estimación (Ejemplo 1)
Energía de activación (E_{act})	29041,2 J/mol	N/D
Factor preexponencial (A)	356,59 s ⁻¹	N/D
ΔH_r (Gibbs)	87130,81 J/mol	74760 J/mol
ΔS_r	144,53 J/mol.K	123,17 J/mol.K
ΔH_r (Van't Hoff)	87625,6 J/mol	74760 J/mol

- 10 Usando los datos de equilibrio mejorados, se volvieron a ajustar los datos de velocidad obtenidos para el catalizador de zirconio soportado sobre alúmina y se evaluó adicionalmente el rendimiento del propio soporte de alúmina. Estos nuevos datos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Parámetros de Arrhenius

Catalizador	Energía de activación (E_{act} , J/mol)		Factor preexponencial (A, s ⁻¹)	
	Nuevo valor	Antiguo valor (Ejemplo 1)	Nuevo valor	Antiguo valor (Ejemplo 1)
Cromia soportada sobre alúmina (Ejemplo 2)	29041,2	N/D	356,59	N/D
Zirconia soportada sobre alúmina (Ejemplo 1)	45684,6	55700	5770,4	46910,6
Soporte de alúmina	63531,4	N/D	97929,2	N/D

15

Ejemplo comparativo 3 - Deshidrofluoración de 245fa a 1234ze (Cr₂O₃/alúmina con alto contenido de Na)

- Se preparó un catalizador de cromia soportada sobre alúmina mediante impregnación de alúmina (ASM Catalysts LLC) que tenía un contenido de sodio de 2170-2410 ppm con Cr(H₂O)₆Cl₃. Así, se añadieron 17 ml de agua desionizada a 24 g de cloruro de cromo (III) hexahidrato. La mezcla se calentó hasta 80 °C en un baño de agua y después se dejó enfriar antes de añadir 50,2 g de alúmina ASM. La alúmina se impregnó durante la noche aunque la impregnación no era homogénea y se había absorbido todo el agua de modo que se añadieron 13 ml adicionales de agua desionizada y se dejó de nuevo el catalizador durante la noche. El catalizador se secó a 90 °C al vacío. La carga de cromo (III) del catalizador, tal como se preparó, era nominalmente del 9,36 % p/p. El catalizador resultante, denominado TR1816, se calcinó al aire o se calcinó en nitrógeno.

- Los catalizadores calcinados al aire o en nitrógeno se pre-activaron tal como se ha descrito en el Ejemplo 2 y después se alimentó al reactor el 245fa (2,5-60 ml/min). Se determinaron la conversión y los rendimientos como una función de la temperatura y el tiempo de contacto y se muestran en las Tablas 8 y 9 siguientes.

30

Tabla 8: Barrido de temperatura TR1816 (calcinado al aire)

T (°C)	TC medio (s)	245fa (bara, x 10 ² kPa)	1234ze (bara, x 10 ² kPa)	HF (bara, x 10 ² kPa)	245fa en (ml/min)	1243zeE % mol	1243zeZ % mol	245fa % mol	245fa ml/min	1234ze ml/min	HF ml/min	Suma ml/min	Flujo medio ml/min
275	22,98	0,57	0,21	0,21	2,5	23,65	3,48	72,86	1,82	0,68	0,68	3,18	2,84
275	11,28	0,52	0,24	0,24	5	27,42	4,03	68,55	3,43	1,57	1,57	6,57	5,79
275	5,57	0,49	0,26	0,26	10	29,86	4,46	65,67	6,57	3,43	3,43	13,43	11,72
275	2,79	0,50	0,25	0,25	20	29,13	4,43	66,43	13,29	6,71	6,71	26,71	23,36
275	1,89	0,53	0,24	0,24	30	26,57	4,19	69,24	20,77	9,23	9,23	39,23	34,61
275	0,98	0,63	0,19	0,19	60	19,86	3,18	76,96	46,18	13,82	13,82	73,82	66,91
300	20,61	0,41	0,30	0,30	2,5	36,41	5,83	57,77	1,44	1,06	1,06	3,56	3,03
300	10,14	0,37	0,32	0,32	5	39,77	6,36	53,87	2,69	2,31	2,31	7,31	6,15
300	5,03	0,35	0,32	0,32	10	41,28	6,75	51,97	5,20	4,80	4,80	14,80	12,40
300	2,54	0,38	0,31	0,31	20	38,86	6,37	54,77	10,95	9,05	9,05	29,05	24,52
300	1,74	0,44	0,28	0,28	30	33,54	5,6	60,86	18,26	11,74	11,74	41,74	35,87
300	0,91	0,56	0,22	0,22	60	24,12	4,16	71,72	43,03	16,97	16,97	76,97	68,48
325	19,20	0,34	0,33	0,33	2,5	42,22	6,93	50,85	1,27	1,23	1,23	3,73	3,11
325	9,38	0,29	0,36	0,36	5	47,24	7,85	44,91	2,25	2,75	2,75	7,75	6,38
325	4,58	0,24	0,38	0,38	10	52,14	8,96	38,91	3,89	6,11	6,11	16,11	13,05
325	2,29	0,24	0,38	0,38	20	52,49	9,05	38,46	7,69	12,31	12,31	32,31	26,15
325	1,56	0,28	0,36	0,36	30	47,87	8,44	43,69	13,11	16,89	16,89	46,89	38,45
325	0,82	0,41	0,30	0,30	60	35,6	6,5	57,89	34,73	25,27	25,27	85,27	72,63
350	17,43	0,22	0,39	0,39	2,5	53,97	9,42	36,61	0,92	1,58	1,58	4,08	3,29
350	8,53	0,18	0,41	0,41	5	58,63	10,4	30,96	1,55	3,45	3,45	8,45	6,73
350	4,23	0,17	0,42	0,42	10	60,82	10,75	28,43	2,84	7,16	7,16	17,16	13,58
350	2,12	0,18	0,41	0,41	20	59,23	10,95	29,82	5,96	14,04	14,04	34,04	27,02
350	1,46	0,23	0,38	0,38	30	52,5	9,84	37,66	11,30	18,70	18,70	48,70	39,35
350	0,78	0,38	0,31	0,31	60	37,47	7,32	55,21	33,13	26,87	26,87	86,87	73,44

(continuación)

T (°C)	TC medio (s)	245fa (bara, x 10 ² -kPa)	1234ze (bara, x 10 ² -kPa)	HF (bara, x 10 ² -kPa)	245fa en (ml/min)	1243zeE % mol	1243zeZ % mol	245fa % mol	245fa ml/min	1234ze ml/min	HF ml/min	Suma ml/min	Flujo medio ml/min
375	16,46	0,19	0,41	0,41	2,5	57,65	10,61	31,74	0,79	1,71	1,71	4,21	3,35
375	7,90	0,12	0,44	0,44	5	66,76	12,54	20,7	1,04	3,97	3,97	8,97	6,98
375	3,95	0,11	0,44	0,44	10	66,71	13,06	20,23	2,02	7,98	7,98	17,98	13,99
375	1,97	0,11	0,44	0,44	20	65,39	14,14	20,47	4,09	15,91	15,91	35,91	27,95
375	1,38	0,20	0,40	0,40	30	54,36	12,04	33,59	10,08	19,92	19,92	49,92	39,96
375	0,75	0,36	0,32	0,32	60	37,86	8,77	53,37	32,02	27,98	27,98	87,98	73,99

Tabla 9: Barrido de temperatura TR1816 (calcinado en nitrógeno)

T (°C)	TC medio (s)	245fa (bara, x 10 ² kPa)	1234ze (bara, x 10 ² kPa)	HF (bara, x 10 ² kPa)	245fa en ml/min	1234zeE % mol	1234zeZ % mol	245fa % mol	245fa ml/min	1234ze ml/min	HF ml/min	Suma ml/min	Flujo medio ml/min
275	22,43	0,51	0,25	0,25	2,5	28,03	4,68	67,29	1,68	0,82	0,82	3,32	2,91
275	11,37	0,54	0,23	0,23	5	25,05	4,53	70,42	3,52	1,48	1,48	6,48	5,74
275	5,91	0,65	0,17	0,17	10	17,75	3,20	79,06	7,91	2,09	2,09	12,09	11,05
275	3,08	0,79	0,10	0,10	20	9,74	1,84	88,42	17,68	2,32	2,32	22,32	21,16
275	2,08	0,84	0,08	0,08	30	7,47	1,33	91,20	27,36	2,64	2,64	32,64	31,32
275	1,07	0,93	0,03	0,03	60	2,71	0,66	96,63	57,98	2,02	2,02	62,02	61,01
300	20,19	0,36	0,32	0,32	2,5	40,11	7,21	52,69	1,32	1,18	1,18	3,68	3,09
300	10,26	0,40	0,30	0,30	5	36,51	6,73	56,76	2,84	2,16	2,16	7,16	6,08
300	5,34	0,50	0,25	0,25	10	28,19	5,37	66,43	6,64	3,36	3,36	13,36	11,68
300	2,79	0,61	0,19	0,19	20	20,07	3,94	75,99	15,20	4,80	4,80	24,80	22,40
300	1,91	0,70	0,15	0,15	30	14,52	2,93	82,55	24,77	5,24	5,24	35,24	32,62
300	0,99	0,81	0,10	0,10	60	8,82	1,87	89,31	53,59	6,41	6,41	66,41	63,21
325	18,13	0,22	0,39	0,39	2,5	54,21	9,62	36,18	0,90	1,60	1,60	4,10	3,30
325	9,15	0,24	0,38	0,38	5	51,73	9,64	38,63	1,93	3,07	3,07	8,07	6,53
325	4,76	0,32	0,34	0,34	10	43,11	8,39	48,49	4,85	5,15	5,15	15,15	12,58
325	2,51	0,45	0,28	0,28	20	31,87	6,41	61,71	12,34	7,66	7,66	27,66	23,83
325	1,74	0,54	0,23	0,23	30	24,6	5,09	70,31	21,09	8,91	8,91	38,91	34,45
325	0,91	0,68	0,16	0,16	60	15,42	3,34	81,25	48,75	11,25	11,25	71,25	65,63
350	16,70	0,14	0,43	0,43	2,5	63,39	11,63	24,99	0,62	1,88	1,88	4,38	3,44
350	8,37	0,15	0,43	0,43	5	62,56	11,81	25,62	1,28	3,72	3,72	8,72	6,86
350	4,33	0,21	0,39	0,39	10	54,3	10,89	34,81	3,48	6,52	6,52	16,52	13,26
350	2,31	0,34	0,33	0,33	20	40,42	8,49	51,09	10,22	9,78	9,78	29,78	24,89
350	1,60	0,44	0,28	0,28	30	31,87	6,83	61,3	18,39	11,61	11,61	41,61	35,81
350	0,86	0,62	0,19	0,19	60	19,18	4,51	76,31	45,79	14,21	14,21	74,21	67,11

(continuación)

T (°C)	TC medio (s)	245fa (bara, x 10 ² kPa)	1234ze (bara, x 10 ² kPa)	HF (bara, x 10 ² kPa)	245fa en ml/min	1243zeE % mol	1243zeZ % mol	245fa % mol	245fa ml/min	1234ze ml/min	HF ml/min	Suma ml/min	Flujo medio ml/min
375	15,63	0,10	0,45	0,45	2,5	69,72	12,8	17,48	0,44	2,06	2,06	4,56	3,53
375	7,82	0,10	0,45	0,45	5	68,72	13,59	17,69	0,88	4,12	4,12	9,12	7,06
375	3,99	0,13	0,43	0,43	10	63,01	13,42	23,58	2,36	7,64	7,64	17,64	13,82
375	2,11	0,24	0,38	0,38	20	49,73	11,3	38,97	7,79	12,21	12,21	32,21	26,10
375	1,47	0,33	0,33	0,33	30	40,56	9,56	49,88	14,96	15,04	15,04	45,04	37,52
375	0,79	0,51	0,25	0,25	60	26,21	6,26	67,53	40,52	19,48	19,48	79,48	69,74

Se calcularon las energías de activación (kJ/mol) tal como se ha descrito en el Ejemplo 2 y se encontró que eran las siguientes: TR1816 (calcinado al aire) = 36,6 y TR1816 (calcinado en nitrógeno) = 65,1. La comparación de las energías de activación de los catalizadores de cromia soportadas sobre alúmina en los Ejemplos 2 y 3 muestra que el catalizador de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio del Ejemplo 2 es significativamente más activo para la deshidrohalogenación del 245fa.

Ejemplo 4: Deshidrofluoración del 245fa a 1234ze (ZrO₂/alúmina con alto contenido de Na) y experimentos de coquización

Se preparó un catalizador de zirconia soportada sobre alúmina adicional (denominado TR1817) que tenía una carga nominal de Zr en el catalizador del 7,5 % p/p (la carga real de Zr en el catalizador se midió y se encontró que era del 1,68 % p/p). La alúmina usada se obtuvo en ASM Catalysts LLC y tenía un contenido de sodio de 2170-2410 ppm. Usando las mismas condiciones de ensayo del catalizador descritas anteriormente para los Ejemplos 2 y 3, se midió la energía de activación de este catalizador que era de 51,1 kJ/mol para la deshidrofluoración del 245fa a 1234ze. Esta está en completo acuerdo con el catalizador de zirconia soportada sobre alúmina obtenida de una fuente diferente descrita en el Ejemplo 1.

El catalizador de zirconia soportada sobre alúmina ASM se comparó con el catalizador de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio del Ejemplo 2 en los siguientes experimentos de coquización.

Cada catalizador se pretrató tal como se ha descrito en el Ejemplo 2. A continuación se alimentaron 20 ml/min de 245fa puro sobre cada catalizador (en reactores separados de 1,27 cm (0,5") x 30 cm). Se aumentó la temperatura hasta que se consiguió aproximadamente una conversión del 40 %. Estas condiciones se mantuvieron después ajustando la temperatura cuando fue necesario con el fin de mantener aproximadamente un 40 % de conversión. Los experimentos se detuvieron cuando ya no se pudo obtener este valor deseado o cuando la temperatura había aumentado hasta aproximadamente 40 °C. El rendimiento relativo de los dos catalizadores se muestra en la Figura 7. El TR1787 era significativamente superior al TR1817, consiguiendo la conversión requerida a tan solo 270 °C y siendo capaz de mantenerla durante aproximadamente 300 horas.

Se generaron perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO) para cada catalizador usando un método de análisis termogravimétrico (TGA). El método de TGA para la determinación del coque en muestras de catalizador agotado fue tal como sigue:

Preparación del instrumento básico: Ajuste de la purga del instrumento a 25 ml/min de nitrógeno. Bandeja de platino de 30 µl que contenía aproximadamente 30-100 mg de muestra bien molida o bien en forma de pella entera.

- 1) Se introdujo la muestra a 30 °C y el horno se purgó con nitrógeno a 200 ml/min durante 5 minutos.
- 2) El flujo de la purga se redujo a 100 ml/min durante 1 minuto
- 3) La muestra se calentó a 550 °C a 20°C/min en nitrógeno a 100 ml/min.
- 4) El flujo de la purga se redujo a 50 ml/min y la muestra se mantuvo a 550 °C durante 15 minutos.
- 5) La muestra se enfrió de 550 °C a 200°C a 30 °C/min en nitrógeno a 25 ml/min.
- 6) La muestra se estabilizó a 200 °C y 25 ml/min de nitrógeno durante 5 minutos.
- 7) El flujo de gas se cambió a aire a 10 ml/min y el sistema se estabilizó durante 5 minutos.
- 8) La temperatura de la muestra se elevó a 550 °C a 15 °C/min en aire a 10 ml/min.
- 9) Se dejó a 550°C durante 18 minutos en aire a 10 ml/min.

Estos perfiles mostraban que el coque presente sobre el TR1787 se eliminaba mucho más fácilmente que sobre el TR1817.

Ejemplos 5 a 7 - Deshidrofluoración del 245fa a 1234ze (ZrO₂/alúmina con alto y bajo contenido de sodio)

Se prepararon dos catalizadores de zirconia soportada sobre alúmina con un contenido bajo de sodio de acuerdo con la invención y se comparó su actividad para catalizar la deshidrofluoración del 245fa a 1234ze con el catalizador de zirconia soportada sobre alúmina con alto contenido de sodio del Ejemplo comparativo 1, el Ejemplo 4 y un Ejemplo comparativo adicional 7.

Todos los catalizadores de zirconia ensayados tenían cargas de Zr medidas de entre un 1 y un 3 % p/p. El catalizador del Ejemplo 5 se preparó añadiendo 4,9 g de ZrOCl₂.8H₂O a 218 g de etanol, y calentando hasta 60 °C para permitir la disolución de la sal. Se añadieron 50 g de alúmina y se dejó impregnar durante la noche. La mezcla resultante se evaporó en un rotavapor a 80 °C para eliminar el etanol. El catalizador se enfrió después en una estufa de vacío a 150 °C durante la noche.

El catalizador del Ejemplo 6 se preparó añadiendo 20 g de ZrOCl₂.8H₂O a 20 ml de agua desionizada, y calentando hasta 60 °C para permitir la disolución de la sal. Se añadieron 50 g de alúmina y se dejó impregnar durante la noche. La mezcla resultante se evaporó en un rotavapor a 80 °C para eliminar el agua. El catalizador se secó después en una estufa de vacío a 80 °C durante la noche.

El catalizador del Ejemplo 7 se preparó añadiendo 20 g de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a 20 ml de agua desionizada, y calentando hasta 60 °C para permitir la disolución de la sal. Se añadieron 50 g de alúmina y se dejó impregnar durante la noche. La mezcla resultante se evaporó en un rotavapor a 80 °C para eliminar el agua. El catalizador se secó después en una estufa de vacío a 80 °C durante la noche.

5 Antes de los experimentos de deshidrofluoración, cada catalizador se secó a 200 °C con 60 ml/min de nitrógeno durante la noche. Se hizo pasar HF a 30 ml/min diluido con 60 ml/min de nitrógeno sobre el catalizador a 300 °C durante una hora. El nitrógeno se desconectó y se hizo pasar HF a 30 ml/min a 360 °C durante una hora. Después se llevó a cabo una purga de nitrógeno durante la noche para eliminar trazas del HF.

10 El 245fa se hizo pasar sobre los catalizadores a caudales de 2,5, 5, 10, 20, 30 y 60 ml/min a las temperaturas indicadas en la Tabla 10 siguiente. Los resultados de los experimentos de deshidrofluoración, y los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados determinados de acuerdo con el Ejemplo 2, se resumen a continuación.

15 Tabla 10: Resumen de resultados para la conversión del 245fa en 1234ze sobre catalizadores de zirconio soportado sobre alúmina

Ejemplo	1 (comparativo)	4 (comparativo)	5	6	7 (comparativo)
Disolvente de preparación	EtOH	EtOH	EtOH	Agua	Agua
Na (ppm)	2340	2170	76	353	2170
Temperatura (°C)	Constante de velocidad global (s⁻¹)				
275	0,26	0,11	0,22	0,37	0,15
300	0,36	0,20	0,38	0,80	0,28
325	0,62	0,29	0,70	0,90	0,45
350	0,95	0,50	1,00	1,10	0,75
375	1,10	0,60	1,50	1,70	1,10
Parámetros de Arrhenius					
Energía de activación (kJ/mol)	45,68	51,14	56,95	40,03	58,83
Ln A	8,66	9,07	11,008	7,94	11,04
Temperatura requerida para conseguir la constante de velocidad global					
1,0 s ⁻¹	361	405	349	333	368
1,5 s ⁻¹	393	437	373	366	392
2,0 s ⁻¹	417	461	391	391	411

20 La inspección de las temperaturas requeridas para conseguir las constantes de velocidad global mostradas demuestra que el catalizador de ZrO_2 soportado sobre alúmina con bajo contenido de sodio de la invención preparado en etanol (véase el Ejemplo 5) se compara favorablemente con los correspondientes catalizadores de ZrO_2 soportado sobre alúmina con alto contenido de sodio (véanse los Ejemplos 1 y 4). Análogamente, el catalizador de ZrO_2 soportado sobre alúmina con bajo contenido de sodio de la invención preparado en agua (véase el Ejemplo 6) se compara favorablemente con el correspondiente catalizador de ZrO_2 soportado sobre alúmina con alto contenido de sodio (véase el Ejemplo 7).

25 **Ejemplos 8 y 9 - Deshidrofluoración del 245fa a 1234ze (Cr_2O_3 /alúmina con alto y bajo contenido de Na)**

Con referencia al Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo 3, se prepararon otros dos catalizadores de cromia soportada sobre alúmina y se comparó su actividad para catalizar la deshidrofluoración del 245fa al 1234ze.

30 El catalizador del Ejemplo comparativo 8 se preparó disolviendo 10 g de CrO_3 en 20 g de agua desionizada. Se añadieron 50 g de alúmina y se dejó impregnar durante la noche. La mezcla resultante se evaporó en un rotavapor a 80 °C para eliminar el agua. El catalizador se secó después en una estufa de vacío a 50 °C durante 2 días.

35 El catalizador del Ejemplo 9 se preparó disolviendo 10 g de CrO_3 en 20 g de agua desionizada. Se añadieron 50 g de alúmina y se dejó impregnar durante la noche. La mezcla resultante se evaporó en un rotavapor a 80 °C para eliminar el agua. El catalizador se secó después en una estufa de vacío a 50 °C durante 2 días.

Antes de los experimentos de deshidrofluoración, cada catalizador se secó a 200 °C con 60 ml/min de nitrógeno durante la noche, seguido de una hora a 360 °C con 60 ml/min de nitrógeno para calcinar el catalizador. Se hizo pasar HF a 30 ml/min diluido con 60 ml/min de nitrógeno sobre el catalizador a 300 °C durante una hora. El nitrógeno se desconectó y se hizo pasar HF a 30 ml/min a 360 °C durante una hora. Después se llevó a cabo una purga de nitrógeno durante la noche para eliminar trazas del HF.

El 245fa se hizo pasar sobre los catalizadores a caudales de 2,5, 5, 10, 20, 30 y 60 ml/min a las temperaturas indicadas en la Tabla 11 siguiente. Los resultados de los experimentos de deshidrofluoración, y los parámetros cinéticos y termodinámicos asociados determinados de acuerdo con el Ejemplo 2, se resumen a continuación.

Tabla 11: Resumen de resultados para la conversión del 245fa en 1234ze sobre catalizadores de óxido de cromo soportado sobre alúmina

Ejemplo	2	8 (comparativo)	9
Disolvente de preparación	Agua	Agua	Agua
Cr ₂ O ₃ (% en peso)	21,8	10,55	12,22
Na (ppm)	111	2170	353
Temperatura (°C)	Constante de velocidad global (s⁻¹)		
275	0,60	0,25	0,475
300	0,78	0,30	0,80
325	1,10	0,55	1,05
350	1,35	0,73	1,30
375	1,55	0,90	2,00
Parámetros de Arrhenius			
Energía de activación (kJ/mol)	29,04	40,82	39,76
Ln A	5,88	7,52	8,03
Temperatura requerida para conseguir la constante de velocidad global =			
1,0 s ⁻¹	321	380	323
1,5 s ⁻¹	365	417	354
2,0 s ⁻¹	400	446	379

Nuevamente, la inspección de las temperaturas requeridas para conseguir las constantes de velocidad global mostradas demuestra que los catalizadores de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio de la invención (Ejemplos 2 y 9) se comparan favorablemente con el correspondiente catalizador de cromia soportada sobre alúmina con alto contenido de sodio (Ejemplo 8).

Ejemplos 10 y 11 - Deshidrofluoración del CF₃CF₂CH₃ (245cb) a CF₃CF=CH₂ (1234yf) (Cr₂O₃/alúmina con alto y bajo contenido de Na)

Se compararon los mismos catalizadores de cromia soportada sobre alúmina usados en los Ejemplos 8 y 9 en cuanto a su actividad para catalizar la deshidrofluoración de 245cb a 1234yf.

Antes de los experimentos de deshidrofluoración, cada catalizador se secó a 200 °C con 60 ml/min de nitrógeno durante la noche, seguido de una hora a 360 °C con 60 ml/min de nitrógeno para calcinar el catalizador. Se hizo pasar HF a 30 ml/min diluido con 60 ml/min de nitrógeno sobre el catalizador a 300 °C durante una hora. El nitrógeno se desconectó y se hizo pasar HF a 30 ml/min a 360 °C durante una hora. Después se llevó a cabo una purga de nitrógeno durante la noche para eliminar trazas del HF.

El 245cb se hizo pasar sobre los catalizadores a 2,5 ml/min a 375 °C. Los resultados de los experimentos de deshidrofluoración se resumen a continuación.

Tabla 12: Resumen de resultados para la deshidrofluoración de 245cb a 1234yf

Ejemplo	10 (comparativo)	11
Disolvente de preparación	Agua	Agua
Cr ₂ O ₃ (% en peso)	10,55	12,22
Na (ppm)	2170	353
Conversión del 245cb a 375 °C (% mol)	24,0	38,9

5 El uso del catalizador de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio (Ejemplo 11) dio como resultado una mayor conversión del 245cb que el catalizador de cromia soportada sobre alúmina con alto contenido de sodio (Ejemplo 10) a la misma temperatura de reacción.

Ejemplos 12 y 13 - Deshidrofluoración del CF₃CHFCH₂F (245eb) a CF₃CF=CH₂ (1234yf) (Cr₂O₃/alúmina con alto y bajo contenido de Na)

10 Se compararon los mismos catalizadores de cromia soportada sobre alúmina usados en los Ejemplos 8 a 11 en cuanto a su actividad para catalizar la deshidrofluoración del 245eb a 1234yf. Ambos catalizadores se secaron a 200 °C con 60 ml/min de nitrógeno durante una hora, seguido de una hora a 360 °C con 60 ml/min de nitrógeno para calcinar el catalizador. Se hizo pasar HF a 30 ml/min diluido con 60 ml/min de nitrógeno sobre el catalizador a 300 °C durante una hora. El nitrógeno se desconectó y se hizo pasar HF a 30 ml/min a 360 °C durante una hora.

15 El 245eb se hizo pasar sobre los catalizadores a 300 °C con los caudales mostrados en la Tabla 13 siguiente. Los resultados de los experimentos de deshidrofluoración se resumen a continuación.

Tabla 13: Resumen de resultados para la deshidrofluoración del 245eb a 1234yf

Ejemplo	12 (comparativo)	13a	13b
Disolvente de preparación	Agua	Agua	Agua
Cr ₂ O ₃ (% en peso)	10,55	12,22	12,22
Na (ppm)	2170	353	353
Caudal del 245eb (ml/min)	5	2,5	5
Conversión del 245eb (% área)	34,75	95,2	74,96

20 El uso del catalizador de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio (Ejemplos 13a-b) dio como resultado una mayor conversión del 245eb que el catalizador de cromia soportada sobre alúmina con alto contenido de sodio (Ejemplo 12) a la misma temperatura de reacción.

25 **Ejemplos 14 (comparativo) y 15 - Deshidrofluoración del CF₃CH₂CH₂F (254fb) a CF₃CH=CH₂ (1243zf) (Cr₂O₃/alúmina con alto y bajo contenido de Na)**

Se compararon los mismos catalizadores de cromia soportada sobre alúmina usados en los Ejemplos 8 a 13 en cuanto a su actividad para catalizar la deshidrofluoración del 254fb a 1243zf.

30 Antes de los experimentos de deshidrofluoración, cada catalizador se secó a 200 °C con 60 ml/min de nitrógeno durante la noche, seguido de una hora a 360 °C con 60 ml/min de nitrógeno para calcinar el catalizador. Se hizo pasar HF a 30 ml/min diluido con 60 ml/min de nitrógeno sobre el catalizador a 300 °C durante una hora. El nitrógeno se desconectó y se hizo pasar HF a 30 ml/min a 360 °C durante una hora. Después se llevó a cabo una purga de nitrógeno durante la noche para eliminar trazas del HF.

35 El 245cb se hizo pasar sobre los catalizadores a 5, 10 y 20 ml/min a 225 °C o 275 °C. Los resultados de los experimentos de deshidrofluoración se resumen a continuación.

Tabla 14: Resumen de resultados para la deshidrofluoración del 245fb a 1243zf

Ejemplo	14a (comp)	14b (comp)	14c (comp)	15a	15b
Disolvente de preparación	Agua	Agua	Agua	Agua	Agua
Cr ₂ O ₃ (% en peso)	10,55	10,55	10,55	12,22	12,22
Na (ppm)	2170	2170	2170	353	353

(continuación)

Ejemplo	14a (comp)	14b (comp)	14c (comp)	15a	15b
Caudal del 245fb (ml/min)	5	10	20	5	20
Temperatura	275	225	225	275	225
% mol de 1243zf en los gases de escape de la reacción	91,74	30,07	10,36	98,8	87,13
% mol de 254fb en los gases de escape de la reacción	3,85	68,88	87,75	0,14	10,34

5 La conversión del 254fb a 1243zf fue mayor, al mismo caudal del 254fb y la misma temperatura de reacción, con el uso del catalizador de cromia soportada sobre alúmina con bajo contenido de sodio (Ejemplos 15a-c) en comparación con el catalizador de cromia soportada sobre alúmina con alto contenido de sodio (Ejemplos 14a-c).

10 Los ejemplos anteriores demuestran que los catalizadores de óxidos metálicos soportados sobre alúmina con un bajo contenido de sodio son sorprendentemente activos y robustos para la deshidrohalogenación de hidro(halo)alcanos C₃₋₇ cuando se comparan con los correspondientes catalizadores con mayor contenido de sodio. Esto permite minimizar las temperaturas de operación y, de este modo, se minimiza el ensuciamiento y se maximiza la selectividad. Asimismo, se ha demostrado que algunos de los catalizadores de óxidos metálicos soportados sobre alúmina con bajo contenido de sodio son fáciles de regenerar. La combinación de una elevada actividad catalítica y selectividad para la preparación de (hidro)fluoropropenos C₃₋₇ mediante deshidrohalogenación, además de la facilidad de regeneración del catalizador, es completamente inesperada.

15 La invención se define mediante las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un (hidro)fluoroalqueno C_{3-7} que comprende deshidrohalogenar un hidro(halo)fluoroalcano C_{3-7} en presencia de un catalizador que comprende un óxido metálico, o un óxido metálico parcial o totalmente fluorado, soportado sobre alúmina, o una alúmina con bajo contenido de sodio parcial o totalmente fluorada, en donde el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a 400 ppm.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene un contenido de sodio inferior a 300 ppm, opcionalmente inferior a 150 ppm.
3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador comprende al menos un 60 % en peso del soporte de alúmina, preferentemente al menos un 70 % en peso, basado en el peso total del catalizador.
- 15 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 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.
5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el metal es Zr o Cr.
- 20 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende hasta un 40 % en peso del óxido metálico, preferentemente hasta un 30 % en peso, basado en el peso total del catalizador.
- 25 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador comprende además al menos un metal adicional o un compuesto del metal adicional.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el metal adicional se selecciona entre Zn, Zr, Cr, In, Co, Ni y mezclas de los mismos.
- 30 9. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que el catalizador comprende hasta aproximadamente un 20 % en peso del al menos un metal adicional o un compuesto del metal adicional, preferentemente hasta un 10 % en peso, basado en el peso total del catalizador.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la deshidrohalogenación de un hidro(halo)fluoroalcano C_{3-7} en ausencia de fluoruro de hidrógeno (HF) añadido.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 400 °C a una presión de hasta 3000 kPa (30 bares).
- 40 12. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores para preparar un (hidro)fluoropropeno que comprende deshidrohalogenar un hidro(halo)fluoropropano.
- 45 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el (hidro)fluoropropeno producido se selecciona entre trifluoropropenos, tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos.
- 50 14. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, para preparar el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze) que comprende la deshidrofluoración del 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).
15. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, para preparar el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que comprende la deshidrofluoración del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y/o del 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).
- 55 16. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, para preparar el 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye) que comprende la deshidrofluoración del 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea).

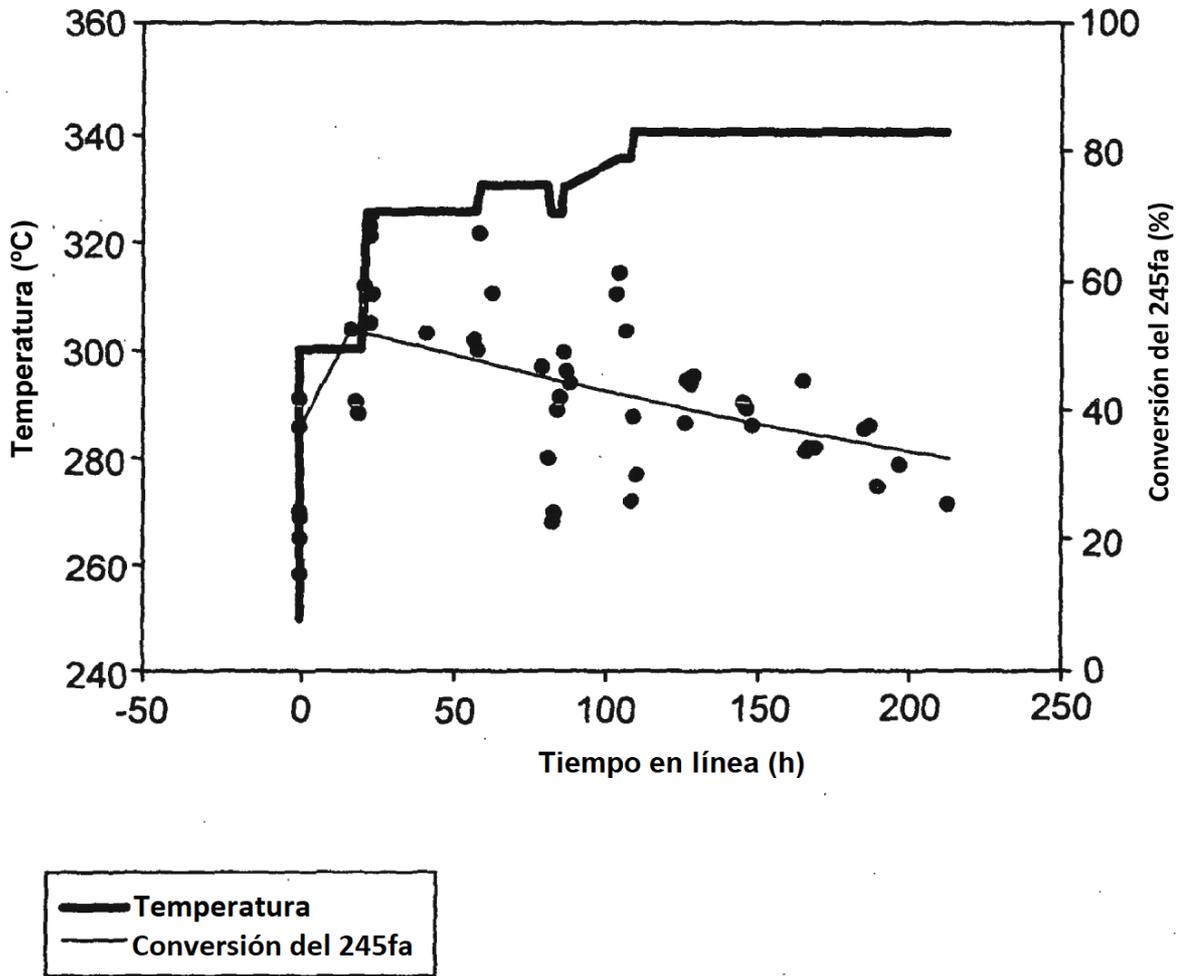


Figura 1: conversión del 245fa frente al tiempo

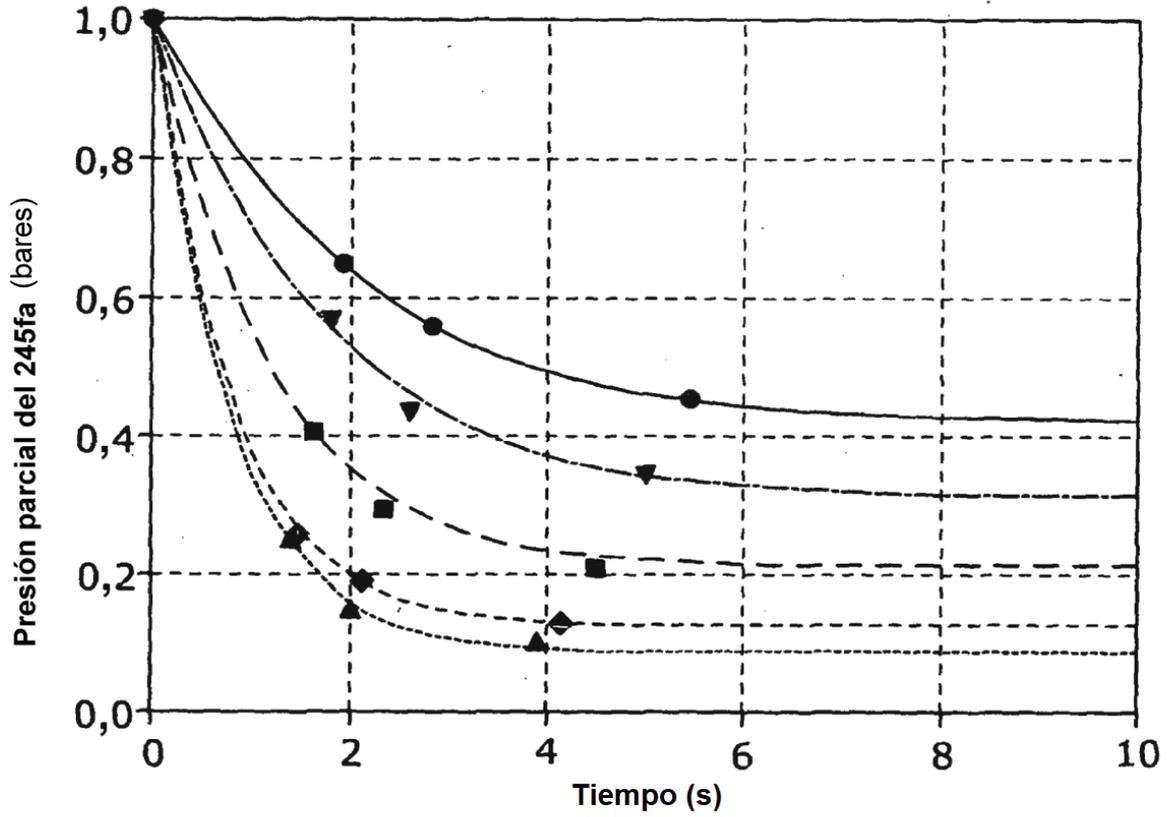
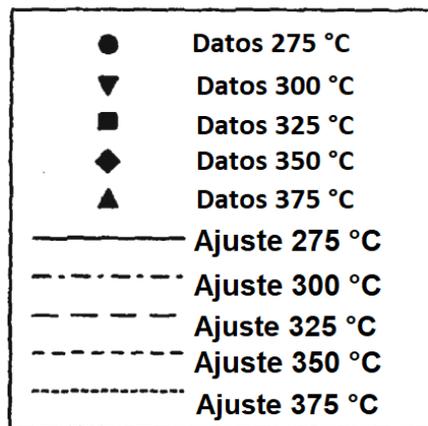


Figura 2: datos y ajustes a la ley de velocidad $A = B + C$



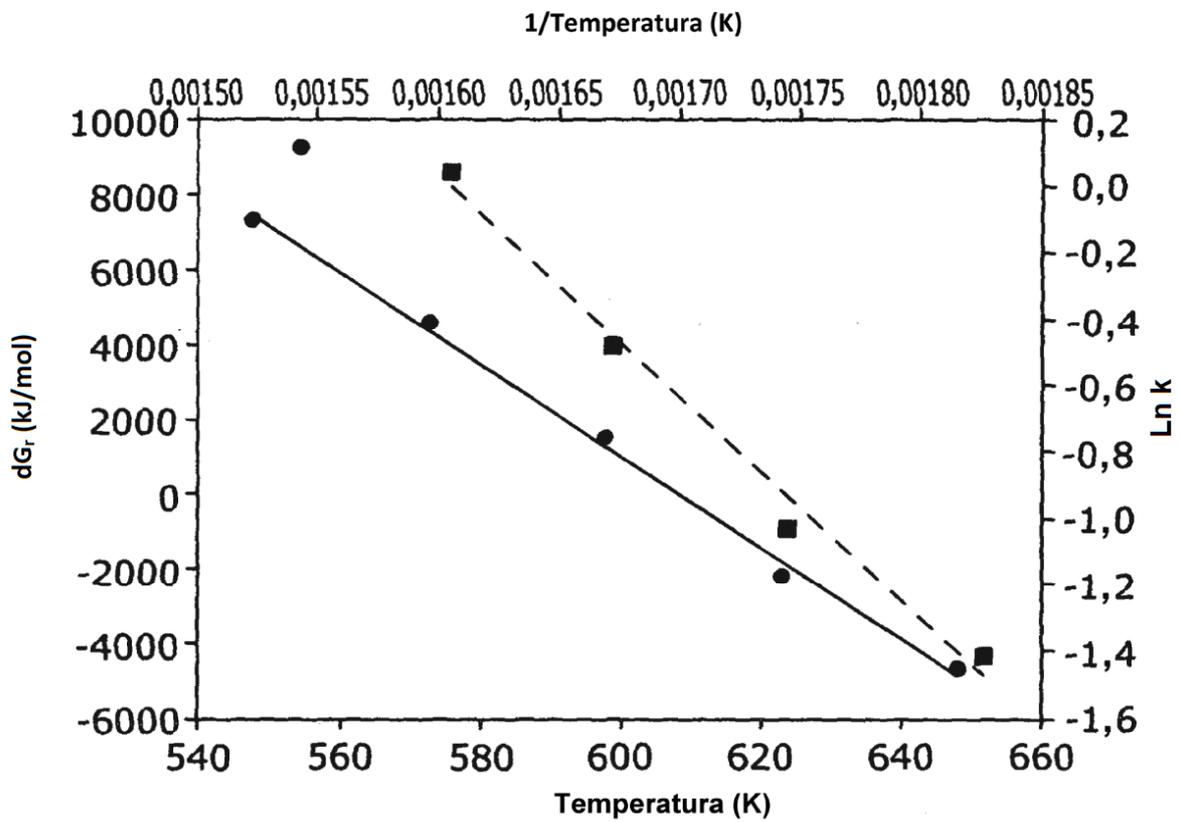
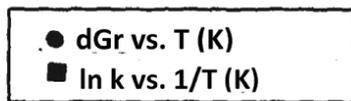


Figura 3: gráfico de Gibbs y Arrhenius



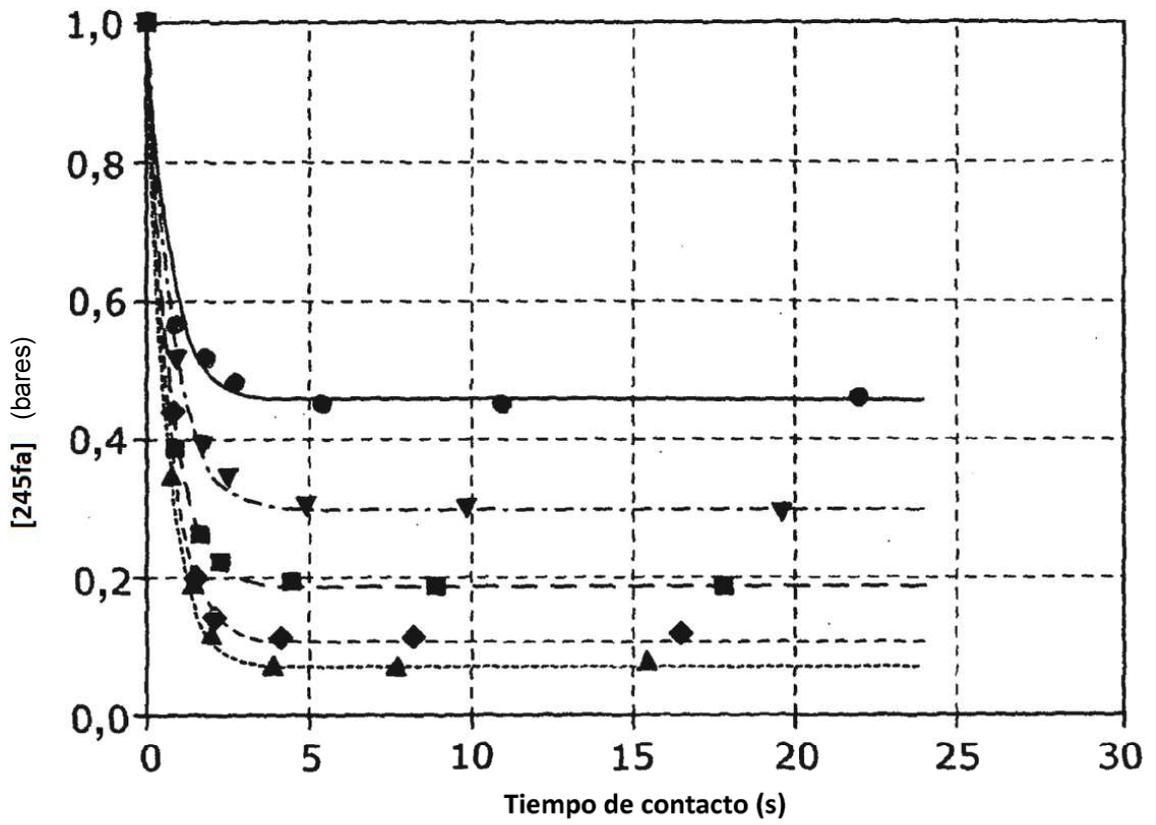
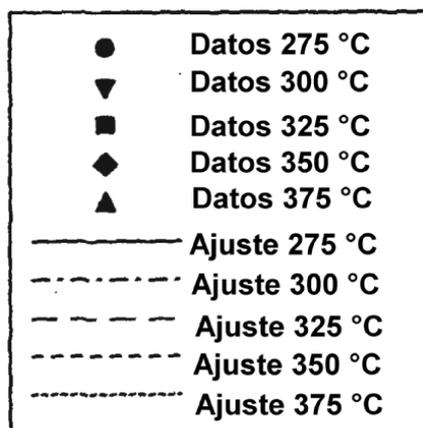


Figura 4: datos y ajustes del TR1787



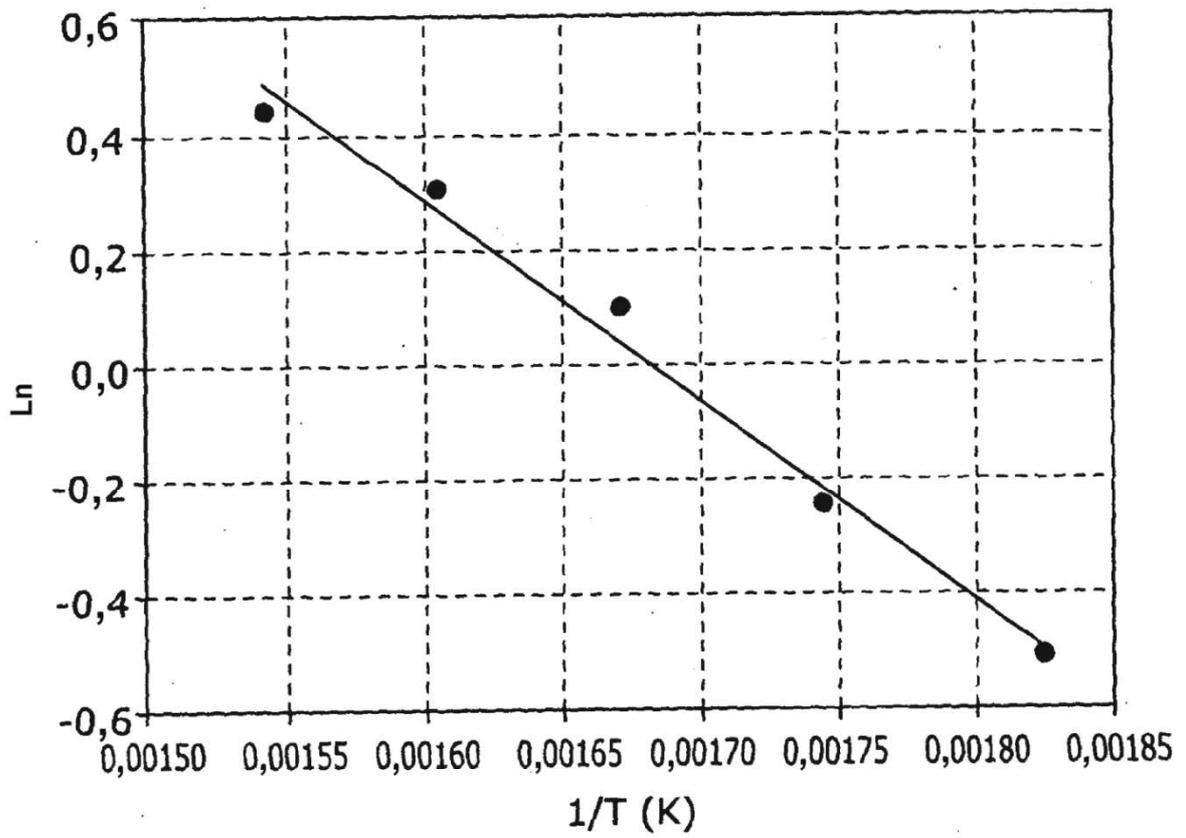


Figura 5: gráfico de Arrhenius

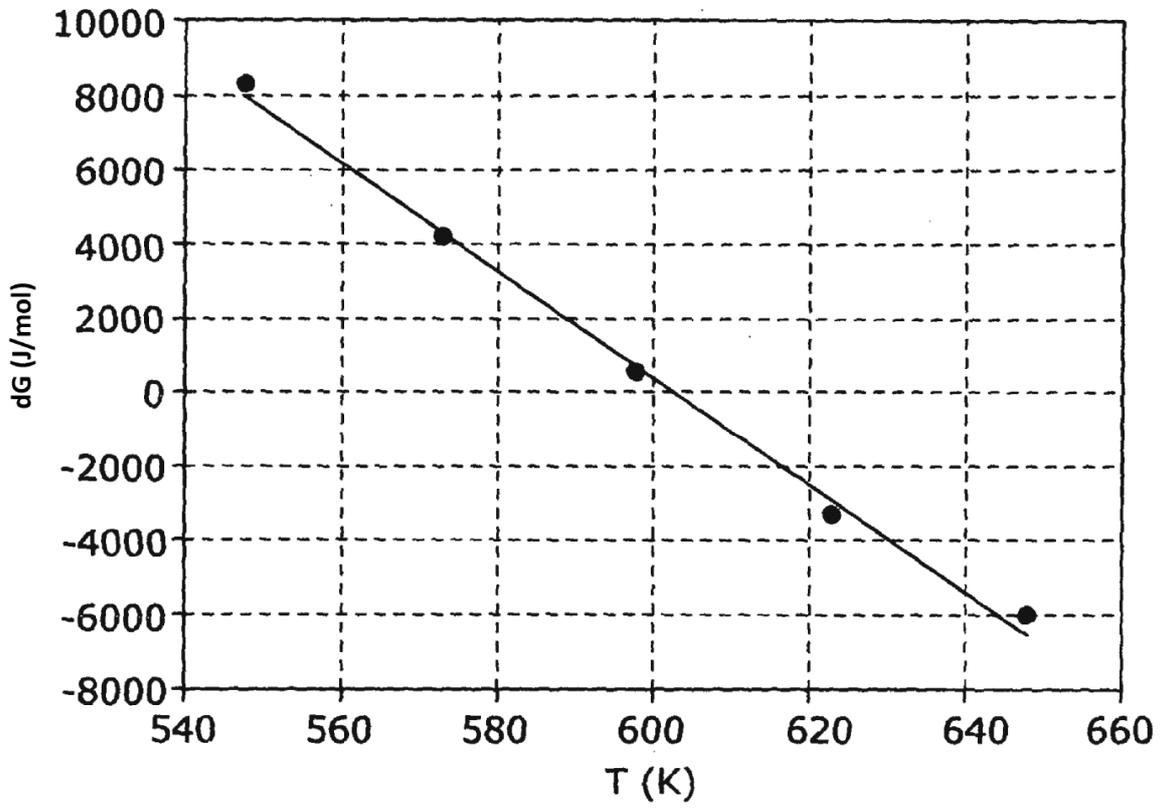


Figura 6: gráfico de Gibbs

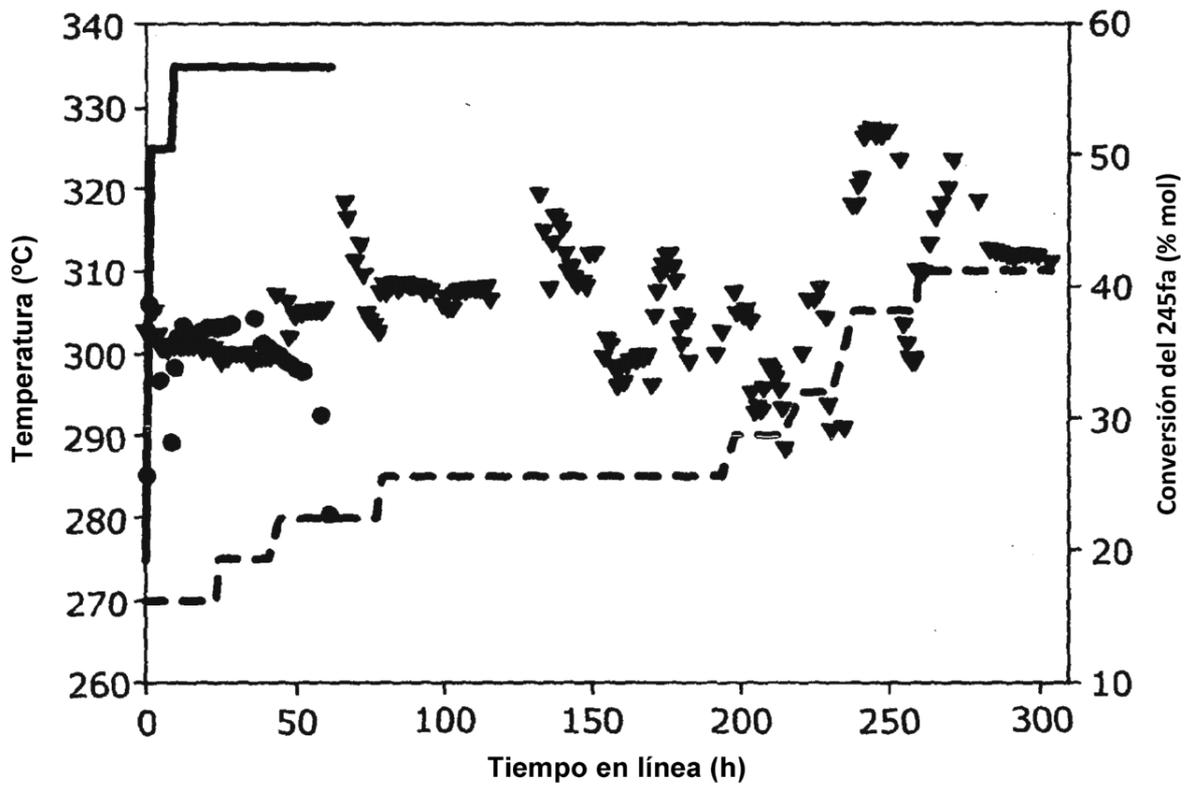


Figura 7: comparación de catalizadores basados en Zr y Cr

