

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 972**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2007** **E 11000841 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019** **EP 2338866**

54 Título: **Procedimientos para la deshidrogenación selectiva de alcanos halogenados**

30 Prioridad:

27.10.2006 US 588465

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

05.06.2020

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU y
TUNG, HSEUH SUNG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 764 972 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

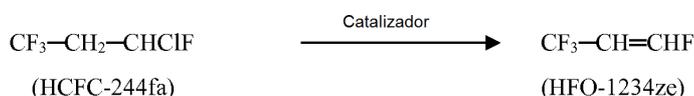
Procedimientos para la deshidrogenación selectiva de alcanos halogenados

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la deshidrohalogenación selectiva de determinados alcanos halogenados para producir olefinas halogenadas. En determinados aspectos, la invención se refiere a procedimientos para la conversión de hidroclorofluoroalcanos C3 - C6 en fluoroolefinas C3 - C6.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Se conoce producir determinadas hidrofluoroolefinas (HFOs) mediante la deshidrocloración catalítica de determinados hidroclorofluorocarburos. Por ejemplo, la Publicación de Patente de EE.UU. en tramitación 2005/0090698, que se asigna al cesionario de la presente invención, describe procedimientos que implican la siguiente reacción:



15 Esta publicación indica que estas reacciones pueden proceder por descomposición térmica, ya sea en presencia o en ausencia de catalizador. Con respecto al uso de catalizadores, esta publicación indica que catalizadores adecuados incluyen haluros y óxidos de metales de transición en general, y menciona específicamente a FeCl₂, FeCl₃, NiCl₂ y CoCl₂.

20 Entre las olefinas halogenadas, son conocidos tetrafluoropropenos (incluyendo HFO-1234ze) como útiles en numerosas aplicaciones. Por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. Número de Serie 10/694.273, que se asigna al cesionario de la presente invención, describe el uso de HFO-1234ze (CF₃CH=CFH) como refrigerante con bajo potencial de calentamiento global y también como un agente de expansión para su uso en relación con la formación de diversos tipos de espumas. Además, CF₃CH=CFH también se puede funcionalizar a una diversidad de compuestos útiles como compuestos intermedios para la fabricación de productos químicos industriales.

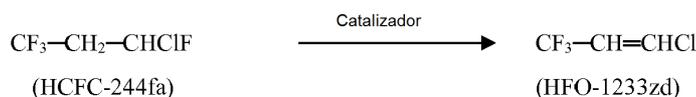
25 La solicitante ha llegado a reconocer que muchos de los procedimientos actuales y anteriores para producir olefinas halogenadas y, en particular, propeno tetrafluorado, producen una mezcla de olefinas que incluye, además de las olefinas hidrofluorados deseadas, una proporción sustancial de olefinas que tienen sustituyentes de flúor y cloro. Como resultado, la solicitante ha descubierto la necesidad de procedimientos que sean capaces de formar olefinas hidrofluoradas con un alto grado de conversión y selectividad.

SUMARIO

30 En un aspecto de la presente invención, la solicitante ha llegado a reconocer que los procedimientos anteriores para producir tetrafluoroolefinas en general, y tetrafluoropropenos, en particular, adolecen, como resultado de una necesidad hasta ahora no reconocida de un procedimiento en general, y de catalizadores, en particular, capaz de producir de manera preferente y selectiva olefinas tetrafluoradas (preferiblemente tetrafluoropropeno) a partir de reaccionantes alcano que son tanto fluorados como halogenados con al menos otro halógeno, preferiblemente cloro. Por consiguiente, la solicitante ha desarrollado un procedimiento para la conversión de alcanos C3 - C6 que están tanto clorados como fluorados, con un grado de sustitución de cloro de N y un grado de sustitución de flúor de M en olefinas C3 - C6 que tienen un grado de sustitución de cloro de N-1 y un grado de sustitución de flúor de M, tal como se define en la reivindicación 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

40 La solicitante ha encontrado que muchos de los procedimientos anteriores y actuales que implican esfuerzos para formar determinadas olefinas fluoradas por deshidrohalogenación de alcanos que están tanto clorados como fluorados producen una proporción sustancial de producto de reacción en la que se elimina uno o más sustituyentes flúor. A modo de ejemplo, la solicitante se ha dado cuenta de que los procedimientos anteriores y actuales para la conversión de HFC-244fa en HFO-1234ze producen cantidades sustanciales de al menos una olefina que contiene sustituyentes cloro de la siguiente manera:



La solicitante ha encontrado que la selección cuidadosa y juiciosa de los parámetros y las condiciones mediante los cuales tiene lugar la reacción, incluyendo, pero no limitados a catalizador de selección, tipo y/o cantidad, y/o temperatura de reacción, se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención para producir niveles relativamente altos de conversión y/o selectividad del alcano en la olefina fluorada deseada.

La invención implica exponer alcanos que están tanto clorados como fluorados, y que tienen de tres a seis átomos de carbono, con un grado de sustitución de cloro de N y un grado de sustitución de flúor de M, a un catalizador que comprende carbono activado que tiene una concentración total de Al^{3+} de menos de 8000 ppm y una concentración de Fe^{3+} de menos de 8000 ppm, para producir olefinas que tienen un grado de sustitución de cloro de N-1 y un grado de sustitución de flúor de M.

En realizaciones preferidas, el reaccionante alcano de acuerdo con la presente invención es un compuesto de acuerdo con la Fórmula (I) siguiente:



en que Y es H o un halógeno distinto de F, siempre que al menos uno de dicho Y sea H. En realizaciones de este tipo, también es muy preferido que el producto de reacción comprenda un compuesto de Fórmula (II):



en que uno de dichos X es H y el otro de dichos X es F.

De acuerdo con aspectos preferidos de la presente invención, los presentes procedimientos implican hacer reaccionar compuestos de acuerdo con la Fórmula (I) en condiciones eficaces para lograr una conversión de los compuestos de Fórmula (I) de al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70%. Además, aspectos preferidos de los presentes procedimientos implican hacer reaccionar compuestos de acuerdo con la Fórmula (I) en condiciones efectivas para lograr una selectividad a los compuestos de Fórmula (II) de al menos aproximadamente 50%, más preferiblemente al menos aproximadamente 70%, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 80%. En realizaciones muy preferidas, la conversión de los compuestos de Fórmula (I) es al menos aproximadamente 80%, con una selectividad a los compuestos de Fórmula (II) de aproximadamente 90% o más.

En realizaciones preferidas el compuesto de Fórmula (I) comprende, y preferiblemente consiste esencialmente en HCFC-244fa y el compuesto de Fórmula (II) comprende HFO-1234ze.

Un elemento importante de realizaciones preferidas de este tipo se deriva del descubrimiento de la solicitante de que determinados catalizadores, cuando se emplean de acuerdo con las enseñanzas contenidas en esta memoria, son capaces de alcanzar eficazmente estos niveles de conversión y selectividad altos para reacciones de este tipo.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el catalizador de carbono activado arriba definido puede utilizarse con un catalizador seleccionado del grupo que consiste en catalizadores basados en metales. Para las realizaciones en las que se utilizan uno o más catalizadores a base de metal, se prefiere que el catalizador a base de metal comprenda, y preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metales monovalentes y divalentes halogenados, haluros de metales monovalentes y divalentes de ácidos de Lewis, metales de valencia cero y combinaciones de estos. Preferiblemente, los presentes procedimientos incluyen la realización de la reacción en condiciones de reacción, que incluyen la temperatura de reacción y el tiempo de permanencia, efectivos para convertir al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20%, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 70% del compuesto reaccionante a una o más de las olefinas fluoradas deseadas, tal como se describe en esta memoria. Aunque se contempla que los aspectos de procedimiento y de catalizador de la presente invención puedan adaptarse fácilmente para uso de acuerdo con la formación de fluorolefinas $\text{C}_3\text{—C}_6$ en general, en aspectos preferidos los presentes métodos y catalizadores están adaptados para uso en conexión con la transformación de alcanos que tienen tres compuestos de carbono, y más particularmente compuestos de tres carbonos que tienen solo sustituyentes flúor y cloro.

Se contempla que una amplia diversidad de corrientes de proceso pueda ser utilizada como la alimentación a la etapa de reacción preferida de la presente invención. Por ejemplo, en determinadas realizaciones de la presente invención, la corriente de alimentación que contiene alcanos de este tipo puede incluir corrientes de producto, o fracciones de las mismas, de operaciones o procedimientos de la unidad aguas arriba, y este tipo de corrientes puede utilizarse, con o sin un procesamiento adicional, como la corriente de reaccionante de acuerdo con la presente invención. Alternativamente, los reaccionantes deseados se pueden adquirir de fuentes comerciales fácilmente disponibles.

Se contempla que la cantidad relativa del reaccionante alcano en la corriente de alimentación a la etapa de conversión puede variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, se contempla, aunque no se prefiere actualmente, que la corriente de alimentación a la etapa de conversión pueda contener concentraciones relativamente bajas, por ejemplo, menores que aproximadamente 50% en peso o quizás tan bajas como 10% en peso, del alcano de la presente invención. En general, sin embargo, se prefiere que la corriente de alimentación de reaccionante contenga concentraciones relativamente altas del alcano de la presente invención. Por lo tanto, en realizaciones preferidas, la corriente de alimentación de acuerdo con aspectos preferidos de la presente invención comprende al menos aproximadamente 50% en peso del alcano, preferiblemente 50% en peso de compuestos de acuerdo con la Fórmula (I), más preferiblemente al menos aproximadamente 80% en peso, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 95% en peso de este tipo de compuestos.

También se contempla que una amplia diversidad de otras moléculas y materiales que componen el resto de la corriente de alimentación a la etapa de reacción de la presente invención puede estar presente en la corriente de alimentación sin tener un efecto perjudicial sobre la conversión preferida y características de selectividad de la presente invención.

Se contempla que la etapa de conversión pueda ser realizada utilizando una amplia diversidad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las enseñanzas generales contenidas en esta memoria. Sin embargo, se prefiere en muchas realizaciones de la presente invención que esta etapa de reacción comprenda una reacción en fase gaseosa en presencia de catalizador tal como se describe en esta memoria.

La solicitante ha encontrado que estos niveles altamente deseables de conversión y selectividad, y en particular y preferiblemente de corrientes de alimentación tal como se describe en esta memoria, se pueden lograr mediante la selección apropiada de tipo de catalizador y otros parámetros de funcionamiento, que incluyen, pero no necesariamente se limitan a temperatura de reacción, presión de reacción y tiempo de permanencia de reacción. Aspectos preferidos de cada uno de estos parámetros se describen más adelante.

Ejemplos de catalizadores basados en metales, adecuados para uso de acuerdo con un aspecto de la presente invención son óxidos de metales monovalentes y/o divalentes halogenados, haluros de metales monovalentes y/o divalentes de ácidos de Lewis, metales de valencia cero y combinaciones de estos.

En general, se prefiere que el catalizador a base de metal se seleccione del grupo que consiste en metales alcalinos (metales del Grupo IA de la Tabla Periódica), metales alcalinotérreos (metales del Grupo IIA de la Tabla Periódica) y metales de transición contenidos en el Grupo VIIIA, Grupo IB y Grupo IIB de la Tabla Periódica. El procedimiento reivindicado utiliza carbonos activados que tienen una concentración total de Al^{3+} de menos de 8000 ppm, una concentración total de Fe^{3+} de menos de 8000 ppm, y preferiblemente la concentración acumulativa total de Al^{3+} y Fe^{3+} es menor que 8000 ppm.

Con respecto a los metales alcalinos, se prefiere, en general, el uso de uno o más de este tipo de metales que tienen un número atómico de desde aproximadamente 3 a aproximadamente 56. Con respecto a los metales alcalinos, en general se prefiere el uso de metales que tengan un número atómico de aproximadamente 12 a aproximadamente 55. Con respecto a los metales de transición, generalmente se prefiere utilizar metales que tengan un número atómico de desde aproximadamente 26 a aproximadamente 30.

Con respecto a los catalizadores basados en valencia cero o metales neutros, se prefiere que el componente metálico comprenda, y preferiblemente consista esencialmente en uno o más metales seleccionados de metales de transición, más particularmente metales de transición contenidos en el Grupo VIII y el Grupo IB de la Tabla Periódica, e incluso más preferiblemente metales de transición que tienen un número atómico de aproximadamente 26 a aproximadamente 29. Tal como se utiliza en esta memoria, la referencia a la Tabla Periódica significa la versión CAS de la Tabla Periódica de Elementos.

Se contempla que en determinadas realizaciones preferidas los resultados muy deseables descritos se obtienen mejor con el uso de un carbono activado del tipo arriba definido y en la reivindicación 1, y uno o más catalizadores

basados en metales en los que el o los metales están en un estado de oxidación de 0, +1 o +2. En determinadas realizaciones, se prefiere que los metales se utilicen de acuerdo con los siguientes estados de oxidación:

5	Li ⁺
	Na ⁺
	K ⁺
	Rb ⁺
	Cs ⁺
	Mg ²⁺
10	Ca ²⁺
	Sr ²⁺
	Ba ²⁺
	Fe ²⁺
	Co ²⁺
15	Ni ²⁺
	Cu ²⁺
	Zn ²⁺

En general, se puede utilizar cualquier halógeno como el componente que se incluye en el catalizador de óxido de metal y haluro de metal preferido de la presente invención. Para los catalizadores que son óxidos de metales halogenados (a los que a veces se hace referencia en esta memoria por conveniencia como catalizadores HMO), el catalizador comprende preferiblemente un óxido de metal fluorado y/o clorado. El agente y las condiciones utilizadas para tratar el óxido de metal para formar el catalizador HMO pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. En determinadas realizaciones, se prefiere que el óxido de metal se trate con uno o más de los siguientes agentes halogenantes: HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂, HI, I₂ y combinaciones de estos. En determinadas realizaciones muy preferidas, el agente halogenante comprende uno o más de HF, F₂, HCl, Cl₂, HBr, Br₂ y combinaciones de estos, e incluso más preferiblemente HF, F₂, HCl, Cl₂ F y combinaciones de estos, e incluso más preferiblemente HF, F₂ y combinaciones de estos.

Para catalizadores que son haluros de metales de ácidos de Lewis (a los que a veces se hace referencia en esta memoria por conveniencia como catalizadores LA), el catalizador es preferiblemente un fluoruro de metal, un cloruro de metal, o combinaciones de estos. En general, cualquier componente de coordinación puede utilizarse como el componente que se incluye en este tipo de catalizadores de la presente invención. Sin embargo, se prefiere que el haluro de ácido de Lewis comprenda un haluro de ácido de Lewis en el que el componente halógeno se seleccione entre F, Cl, Br, I y combinaciones de estos, más preferiblemente F, Cl, Br y combinaciones de estos, incluso más preferiblemente F, Cl y combinaciones de estos, y lo más preferiblemente F. En determinadas realizaciones muy preferidas, el catalizador de ácido de Lewis es un haluro de ácido de Lewis, preferiblemente un fluoruro, formado a partir de un metal de transición, e incluso más preferiblemente un haluro de ácido de Lewis formado a partir de un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Mg, Ni y combinaciones de estos. El agente y las condiciones utilizadas para formar el catalizador de ácido de Lewis pueden variar ampliamente dentro del alcance de la presente invención. Se prefiere en determinadas realizaciones que el catalizador de LA se forme, por ejemplo, disolviéndolo en una sal halogenada acuosa, seguido de evaporación y calcinación. En un ejemplo particular, pero no limitativo, el procedimiento de formación del catalizador comprende 1) disolver cantidades de hidróxidos, óxidos y/o carbonatos de metales, preferiblemente por separado, en solución acuosa de HF (preferiblemente en solución acuosa de HF al 49%), con mezcla en un recipiente de Teflon®; 2) evaporación de la solución a sequedad; 3) calcinar la muestra secada a una temperatura elevada durante un periodo suficientemente largo, de preferencia en presencia de gas inerte, tal como N₂; y 4) opcionalmente, pero preferiblemente formar partículas del material así producido, preferiblemente mediante molienda, hasta un polvo fino, preferiblemente paletizando el polvo en formas deseadas.

Con respecto a los catalizadores de metales neutros (a los que a veces se hace referencia en esta memoria por conveniencia como catalizadores NM), generalmente se prefiere que el catalizador incluya uno o más metales de transición, preferiblemente un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, Cu y combinaciones de estos.

La forma particular del catalizador también puede variar ampliamente. Por ejemplo, los catalizadores de esta invención pueden contener otros componentes, algunos de los cuales pueden considerarse que mejoran la actividad y/o la longevidad de la composición de catalizador. El catalizador puede contener otros aditivos, tales como aglutinantes y lubricantes para ayudar a asegurar la integridad física del catalizador durante la granulación o conformación del catalizador en la forma deseada. Aditivos adecuados pueden incluir, a modo de ejemplo, pero no necesariamente a modo de limitación, estearato de magnesio, carbono y grafito. Cuando se añaden aglutinantes y/o

lubricantes al catalizador, normalmente estos comprenden aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en peso del peso del catalizador.

5 Además, el catalizador a base de metal se puede utilizar en una forma en donde está no soportado o está soportado sobre un sustrato, o en algunos casos una combinación de estas formas. Se contempla que todos los tipos de soportes conocidos por los expertos en la técnica son útiles de acuerdo con la presente invención. A modo de ejemplo, cualquiera de los catalizadores mencionados en esta memoria puede estar soportado en uno o más materiales, incluidos, pero no limitados necesariamente a los siguientes: carbono; carbono activado; grafito; grafito fluorado; y combinaciones de dos o más de estos.

10 En general, no se prefiere llevar a cabo una etapa de activación adicional o separada para catalizadores constituidos por carbono activado. Sin embargo, para el catalizador a base de metal, a veces se prefiere activar dichos catalizadores antes de su uso, preferiblemente por tratamiento con HF para los catalizadores HMO y LA o tratamiento H₂ para los catalizadores NM a temperaturas elevadas. Después de su uso durante un período de tiempo en el procedimiento de esta invención, la actividad del catalizador puede disminuir. Cuando esto ocurre, el catalizador puede reactivarse. La reactivación del catalizador puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C, durante aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días, seguido de un tratamiento con HF a temperaturas de aproximadamente 25°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C, para catalizadores de HMO y LA o tratamiento con H₂ a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C, para los catalizadores NM. Alternativamente, la reactivación del catalizador puede lograrse mediante la alimentación conjunta de un agente oxidante o reductor con la materia prima al reactor.

15 También se contempla que los presentes procedimientos, a la vista de las enseñanzas generales contenidas en esta memoria, puedan ser adaptables para su uso de acuerdo con una amplia diversidad de condiciones de temperatura de reacción. Por ejemplo, se contempla que la temperatura de reacción en las realizaciones preferidas pueda ser de aproximadamente 100°C a aproximadamente 600°C. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "temperatura de reacción" se refiere a la temperatura media en el lecho del catalizador, a menos que se indique lo contrario. En determinadas realizaciones preferidas, la temperatura de reacción es preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 450°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 300°C a aproximadamente 400°C.

20 A pesar de que es generalmente adaptable una amplia diversidad de temperaturas para su uso en relación con la presente invención, la solicitante ha encontrado, sorprendentemente, que un rendimiento excepcional, en términos de conversión y/o selectividad, y preferiblemente ambos, se puede lograr mediante el uso de temperaturas de reacción dentro del intervalo preferido de aproximadamente 300°C a menos de aproximadamente 400°C, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 325°C a aproximadamente 375°C.

25 Si bien se contempla que estos intervalos preferidos tengan aplicación en general a reacciones de conversión de acuerdo con la presente invención, dichos intervalos producen en determinadas realizaciones resultados especialmente excepcionales, por ejemplo en relación con una conversión de HCFC-244fa a HFO-1234ze.

30 También se contempla que se pueda utilizar una amplia diversidad de presiones en relación con los procedimientos de la presente invención. No obstante, en determinadas realizaciones preferidas, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de presión que varían de aproximadamente un vacío de aproximadamente 666 Pa (5 torr) a aproximadamente 1379 kPa (200 psig).

También se contempla que se pueda utilizar una amplia diversidad de tiempos de contacto para las reacciones preferidas de la presente invención. Sin embargo, en determinadas realizaciones preferidas, el tiempo de permanencia es preferiblemente de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 600 segundos.

35 En aspectos preferidos de la presente invención, el reaccionante a ser convertido está contenido en una corriente de alimentación, y la etapa de conversión incluye proporcionar uno o más recipientes de reacción, al menos uno de los cuales contiene preferiblemente catalizador de la presente invención y la introducción de la corriente de alimentación en el o los recipientes en condiciones efectivas para lograr la conversión deseada. Debe apreciarse que el término "corriente", tal como se utiliza en esta memoria, no se limita al singular, y se contempla que en determinadas realizaciones se combinen corrientes separadas fuera del recipiente y luego se introduzcan en el recipiente juntas, o en otras realizaciones, las corrientes separadas podrían constituir la alimentación del reactor, cada una de las cuales se introduce en los recipientes en diferentes momentos y/o en diferentes ubicaciones. Esta misma convención se ha utilizado y se aplica en esta memoria a todo el uso del término "corriente" en esta memoria, a menos que se indique específicamente lo contrario.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención. Cabe señalar, sin embargo, que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Deshidrohalogenación de 244fa sobre carbonos activados

- 5 En el Ejemplo 1, se utilizaron dos tipos de carbonos activados como catalizadores de deshidrohalogenación. Se utilizaron 20 cm³ de cada uno de los carbonos activados. HCFC 244fa (CF₃CH₂CHClF) se hizo pasar sobre cada uno de los catalizadores a una tasa de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 1, los dos carbonos activados proporcionaron una selectividad a HFO=1234ze (cis y trans combinados, en lo sucesivo denominados t/c-1234ze) superior al 70% y una selectividad a HFO-1234zd (cis y trans combinados, en lo sucesivo a t/c-1233zd), inferior al 30%, lo que indica que esos carbonos activados son más activos para la deshidrocloración de HCFC-244fa que para su deshidrofluoración. También se observa que la muestra con menor concentración de Al³⁺ y Fe³⁺ exhibió una selectividad mucho mayor a t/c-1234ze.

Tabla 1

Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre diversos carbonos activados a 350°C

Muestra Nº	Concentración de iones, ppm Al ³⁺ + Fe ³⁺	Conversión,% 244fa	Selectividad,%			
			t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
1	< 40	99,3	95,5	0,0	3,5	1,0
2	8556	96,3	71,0	0,6	27,5	0,9

15

Ejemplo de Referencia 2: Deshidrohalogenación de HCFC-244fa sobre catalizadores de cloruro de metal

- En el Ejemplo 2 se utilizó como catalizadores de deshidrohalogenación una serie de cloruros de metales mono-, bi- y tri-valentes. Se utilizaron 20 cm³ de cada uno de los catalizadores de cloruro de metal. HCFC-244fa se hizo pasar sobre cada uno de los catalizadores a una tasa de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 2, todos los catalizadores de cloruros de metales monovalentes y bivalentes proporcionan una selectividad t/c-1234ze superior al 80% y una selectividad t/c-1233zd inferior al 20%, lo que indica que esos catalizadores son más activos para la deshidrocloración de 244fa que su deshidrofluoración. Una conversión de HCFC-244fa superior al 90% se logró a través de los siguientes catalizadores: 10,0% en peso de LiCl/C, 10,0% en peso de KCl/C y 10,0% en peso de MgCl₂/C. Por otro lado, el catalizador de cloruro de hierro trivalente exhibió una selectividad t/c-1234ze de aproximadamente 9% y una selectividad t/c-1233zd de aproximadamente 61%, lo que sugiere que este catalizador es más activo para la deshidrofluoración de HCFC-244fa que su deshidrocloración.

25

Tabla 2

Deshidrohalogenación de HFC-244fa sobre catalizadores de cloruro de metal a 350°C

Catalizador	Conversión,% 244fa	Selectividad %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
10,0% en peso de LiCl/C	96,2	95,2	0,0	4,4	0,4
10,0% en peso de KCl/C	97,9	94,4	0,0	4,9	0,3
10,0% en peso de MgCl ₂ /C	99,3	92,9	0,0	6,7	0,4
10,0% en peso de NiCl ₂ /C	89,3	93,4	0,0	5,4	1,2
10,0% en peso de CuCl ₂ /C	28,5	83,8	0,0	13,0	3,2
10,0% en peso de ZnCl ₂ /C	29,4	80,8	1,0	17,0	1,2
10,0% en peso de FeCl ₃ /C	66,8	9,4	24,3	61,4	4,9

30

Ejemplo de Referencia 3: Deshidrohalogenación de HFC-244fa sobre catalizadores de LiCl soportados en carbono

En el Ejemplo 3 se investigó el efecto de la carga de LiCl en catalizadores de LiCl/C. Se utilizaron 20 cm³ de cada uno de los catalizadores de LiCl/C. HCFC-244fa se hizo pasar sobre cada uno de los catalizadores a una tasa de 12 g/h a una temperatura de 350°C. La Tabla 3 muestra el efecto de la carga de LiCl sobre el rendimiento de los catalizadores de LiCl/C. Se puede ver que la carga de LiCl no tiene un impacto significativo en la conversión de HCFC-244fa y las distribuciones de productos. La selectividad de t/c-1234ze fue superior al 90% sobre todos los catalizadores de LiCl investigados. Estos resultados indican que LiCl/C es un excelente catalizador para la deshidrocloración de HCFC-244fa y la carga de LiCl se puede cambiar en un amplio intervalo.

Tabla 3

Carga de LiCl durante la deshidrohalogenación de 244fa a 350°C

Carga de LiCl,% en peso	Conversión,% 244fa	Selectividad %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
0,5	99,5	94,6	0,0	4,2	1,2
1,0	99,5	94,3	0,0	4,3	1,4
2,5	99,6	94,4	0,0	4,2	1,4
5,0	99,0	94,2	0,0	5,2	0,6
10,0	96,2	95,2	0,0	4,4	0,4
20,0	98,2	93,4	0,0	5,9	0,8

Ejemplo de Referencia 4: Deshidrohalogenación de HFC-244fa sobre catalizadores de fluoruro metálico

En el Ejemplo 4, se utilizó una serie de fluoruros de metales mono-, bi-, tri- y tetra-valentes como catalizadores de deshidrohalogenación. Se utilizaron 20 cm³ de cada uno de los catalizadores de fluoruro metálico. 244fa se hizo pasar sobre cada uno de los catalizadores a una tasa de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 4, los catalizadores de fluoruros de metales monovalentes y bivalentes proporcionaron una selectividad t/c-1234ze superior al 90% y una selectividad t/c-1233zd inferior al 10%, mientras que los catalizadores de fluoruros de metales tri- y tetra-valentes exhibieron una selectividad a t/c-1234ze inferior al 25% y una selectividad a t/c-1233zd superior al 65%. Estos resultados indican que los catalizadores de fluoruros de metales monovalentes y bivalentes en lugar fluoruros de metales tri- y tetra-valentes son excelentes para la deshidrocloración de 244fa.

Tabla 4

Deshidrohalogenación de HFC-244fa sobre catalizadores de fluoruros de metales a 350°C

Catalizador	Conversión,% 244fa	Selectividad %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
1,0% en peso de LiF/C	99,1	94,6	0,0	4,0	1,4
1,0% en peso de MgF ₂ /C	99,2	94,4	0,0	3,8	1,8
AlF ₃	100,0	21,8	0,0	77,3	0,9
CeF ₄	69,3	4,9	21,3	65,4	8,4

Ejemplo de Referencia 5: Deshidrohalogenación de HFC-244fa sobre catalizadores de metales no preciosos sin valencia

En el Ejemplo 5 se utilizó una serie de metales de valencia cero no preciosos soportados sobre carbono como catalizadores de deshidrohalogenación. Se utilizaron 20 cm³ de cada uno de los catalizadores de metales. HCFC-244fa se hizo pasar sobre cada uno de los catalizadores a una tasa de 12 g/h a una temperatura de 350°C. Como se muestra en la Tabla 5, todos los catalizadores de metales proporcionaron una selectividad t/c-1234ze superior al 90% y una selectividad t/c-1233zd inferior al 10%, lo que indica que esos catalizadores de metales son más activos para la deshidrofluoración de HCFC-244fa que su deshidrofluoración. Entre los metales investigados, Co exhibió la mayor actividad.

ES 2 764 972 T3

Tabla 5

Deshidrohalogenación de HFC-244fa sobre catalizadores a base de metal a 350°C

Catalizador	Conversión,% 244fa	Selectividad %			
		t/c-1234ze	245fa	t/c-1233zd	desconocido
0,5% en peso de Fe/C	86,0	94,1	0,0	5,1	0,8
0,5% en peso de Co/C	94,3	94,5	0,0	4,9	0,6
0,5% en peso de Ni/C	71,6	93,2	0,0	6,2	0,6
0,5% en peso de Cu/C	90,6	94,6	0,0	4,4	1,0

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de una olefina fluorada que tiene de tres a seis átomos de carbono, un grado de sustitución de halógeno sin flúor de N-1 y un grado de sustitución de flúor de M, comprendiendo el procedimiento: exponer un alcano fluorado y clorado que tiene de tres a seis átomos de carbono y un grado de sustitución de halógeno sin flúor de N y un grado de sustitución de flúor de M a condiciones efectivas para convertir al menos 5% en peso de dicho alcano; en donde el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende carbono activado que tiene una concentración total de Al^{3+} de menos de 8000 ppm y una concentración total de Fe^{3+} de menos de 8000 ppm.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho alcano fluorado y clorado que tiene de tres a seis átomos de carbono y un grado de sustitución de halógeno sin flúor de N y un grado de sustitución de flúor de M en condiciones efectivas para convertir al menos 20% en peso de dicho alcano.
3. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador comprende carbono activado, en el que la concentración acumulativa total de Al^{3+} y Fe^{3+} es inferior a 8000 ppm.
- 15 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que dicho alcano es un compuesto de acuerdo con la Fórmula (I) que figura a continuación:
- CF3CHYCHF_Y (I),
- en que Y es H o un halógeno distinto de F, siempre que al menos uno de dichos Y sea H.
- 20 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha olefina fluorada comprende un compuesto de Fórmula (II):
- CF3CX=CHX (II)
- en que uno de dichos X es H y el otro de dichos X es F.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho compuesto de Fórmula (I) es HCFC-244fa y dicho compuesto de Fórmula (II) es HFO-1234ze.
- 25 7. Un procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de reacción de 100 °C a 600 °C, preferiblemente de 200 °C a 600 °C, más preferiblemente de 300 °C a 400 °C.