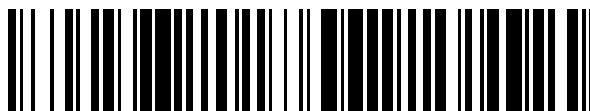


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 938**

51 Int. Cl.:

B01J 37/26 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 27/125 (2006.01)

C07C 17/386 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2007** **E 07796388 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015** **EP 2043979**

54 Título: **Procedimientos de producción de tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

27.06.2006 US 816650 P

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

07.07.2015

73 Titular/es:

**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

**NAPPA, MARIO JOSEPH;
RAO, VELLIYUR NOTT MALLIKARJUNA y
SIEVERT, ALLEN CAPRON**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 539 938 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 de producción de tetrafluoropropeno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la producción de tetrafluoropropenos y más específicamente a la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFC-1234ze) a partir de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb).

Antecedentes de la invención

Como resultado de la eliminación gradual por el protocolo de Montreal de los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) que reducen el ozono, la industria ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes sustitutos. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes de hidrofluorocarbono (HFC). Los nuevos refrigerantes de hidrofluorocarbono, siendo HFC-134a el más ampliamente usado en este momento, tienen cero potencial de reducción del ozono y de este modo no están afectados por la actual regulación de la reducción como resultado del protocolo de Montreal. Ha sido también objeto de considerable interés la producción de otros hidrofluorocarbonos para uso en aplicaciones tales como disolventes, agentes de soplado, agentes de limpieza, propulsores de aerosol, medio de transferencia de calor, dieléctricos, extintores del fuego y fluidos de trabajo del ciclo de potencia.

También hay considerable interés en desarrollar nuevos refrigerantes con reducido potencial de calentamiento global para el mercado de aire acondicionado móvil.

HFC-1234yf y HFC-1234ze, que tienen ambos cero reducción de ozono y bajo potencial de calentamiento global, se han identificado como refrigerantes potenciales. La publicación de patente de EE.UU. No. 2006/1106263 A1 describe la producción separada de HFC-1234ze (mezcla de los isómeros E y Z) por una deshidrofluoración catalítica en fase vapor de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y de HFC-1234yf por una deshidrofluoración catalítica en fase vapor de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$.

Los documentos WO2005/108334 y EP 0 974 571 describen procedimientos para preparar tetrafluoropropeno: en WO2005/108334 una reacción de deshidroyodación da HFC-1234ze y en EP 0 974 571 una reacción de deshidrofluoración da el mismo compuesto.

Se necesitan nuevos procedimientos de fabricación para la producción tanto de HFC-1234yf como de HFC-1234ze.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de HFC-1234yf y HFC-1234ze. El procedimiento comprende (a) deshidrofluorar HFC-245eb en presencia de un catalizador de deshidrofluoración para producir una mezcla de productos que comprende HFC-1234yf y HFC-1234ze; y (b) recuperar dicho HFC-1234yf y HFC-1234ze de la mezcla de productos producida en (a).

La presente invención también proporciona una composición que comprende (a) el isómero Z de HFC-1234ze y (b) HF; en la que HF está presente una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el Z-HFC-1234ze.

Descripción detallada

La presente invención proporciona un procedimiento para producir HFC-1234yf y HFC-1234ze por la deshidrofluoración de HFC-245eb. El HFC-1234ze puede existir en forma de uno de dos isómeros configuracionales, E o Z. El HFC-1234ze tal como se usa aquí, se refiere a un único isómero configuracional o una mezcla de los isómeros. El HFC-245eb se puede preparar mediante la hidrogenación de $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb) sobre un catalizador de paladio sobre carbono como se describe en la Publicación de Patente de EE.UU. No. 2009/0264690 A1, o por la hidrogenación de $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ como se describe en la Patente de EE.UU. No. 5.396.000.

La deshidrofluoración catalítica de HFC-245eb para producir tanto HFC-1234ze como HFC-1234yf se lleva a cabo ordinariamente en fase de vapor usando un catalizador de deshidrofluoración. Los catalizadores de deshidrofluoración en fase de vapor son bien conocidos en la técnica. Estos catalizadores incluyen, pero no se limitan a, alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, compuestos metálicos sobre fluoruro de aluminio, compuestos metálicos sobre alúmina fluorada; óxidos, fluoruros, y oxifluoruros de magnesio, zinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio; óxido de lantano y óxido de lantano fluorado; óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados y trifluoruro de cromo cúbico; carbono, carbono lavado con ácido, carbono activado, materiales carbonosos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros, y oxifluoruros de por lo menos un metal seleccionado de entre el grupo que consiste en sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, zinc, y sus mezclas.

En una realización de esta invención, la deshidrofluoración catalítica en fase vapor de HFC-245eb se lleva a cabo usando alúmina fluorada, fluoruro de aluminio o sus mezclas como catalizadores de una manera análoga a la deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ a $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ como se describe en la Patente de EE.UU. No. 5.396.000. La alúmina fluorada y el fluoruro de aluminio se pueden preparar como se describe en la Patente de EE.UU. No. 4.902.838 o por tratamiento de alúmina con un compuesto vaporizable que contiene flúor tal como CF_2Cl_2 como se muestra en los Ejemplos a continuación o tratamiento con compuestos tales como CF_2HCl y CHF_3 .

En otras realizaciones de esta invención, la deshidrofluoración de HFC-245eb se lleva a cabo usando carbono, carbono activado, o materiales carbonosos de matriz tridimensional como catalizadores de una manera análoga a los procedimientos descritos en la Patente de EE.UU. No. 6.369.284; o usando metales tales como sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, zinc, y sus mezclas, soportados sobre carbono como catalizadores de una manera análoga a los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. No. 5.268.122. El carbono de cualquiera de las siguientes fuentes es útil para el procedimiento de esta invención; madera, turba, carbón, cáscaras de coco, huesos, lignito, residuos basados en petróleo y azúcar. Los carbonos comercialmente disponibles que se pueden usar en esta invención incluyen los vendidos bajo las siguientes marcas comerciales: Barneby y Sutcliffe™, Darco™, Nucharm™, Columbia JXN™, Columbia LCK™, Calgon PCB™, Calgon BPL™, Westvaco™, Norit™ y Barnaby Cheny NB™.

El carbono incluye carbono lavado con ácido (por ejemplo, carbono que ha sido tratado con ácido clorhídrico o ácido clorhídrico seguido de ácido fluorhídrico). El tratamiento con ácido es típicamente suficiente para proporcionar carbono que contiene menos de 1000 ppm de ceniza. El tratamiento ácido apropiado del carbono se describe en la patente EE.UU. No. 5.136.113. El carbono de esta invención también incluye materiales carbonosos porosos de matriz tridimensional. Los Ejemplos son los descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.978.649. Son dignos de mención los materiales carbonosos de matriz tridimensional que se obtienen introduciendo compuestos gaseosos o en forma de vapor que contienen carbono (por ejemplo, hidrocarburos) en una masa de gránulos de un material carbonoso (por ejemplo, negro de carbono); descomponiendo los compuestos que contienen carbono para depositar carbono sobre la superficie de los gránulos; y tratando el material resultante con un gas activador que comprende vapor de agua para proporcionar un material carbonoso poroso. Se forma de este modo un material compuesto carbono-carbono.

En una realización adicional de esta invención, la deshidrofluoración catalítica de HFC-245eb se lleva a cabo usando óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorurados y trifluoruro de cromo cúbico como catalizadores. El trifluoruro de cromo cúbico se puede preparar a partir $\text{CrF}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, en la que X es de 3 a 9, preferentemente 4, por calentamiento en aire o en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón) a una temperatura de alrededor de 350°C a alrededor de 400°C durante 3 a 12 horas, preferentemente de 3 a 6 horas.

La forma física del catalizador no es crítica y puede, por ejemplo, incluir pelets, polvos o gránulos. Adicionalmente, para los catalizadores soportados sobre carbono, el carbono puede estar en forma de polvo, gránulos, o pellets, o similares. Aunque no es esencial, los catalizadores se pueden tratar con HF antes de su uso. Se cree que esto convierte parte de los óxidos superficiales en oxifluoruros. Este pretratamiento se puede lograr colocando el catalizador en un recipiente apropiado (que puede ser el reactor a usar para llevar a cabo la reacción de la presente invención) y, a continuación, pasando HF sobre el catalizador seco para saturar parcialmente el catalizador con HF. Esto se lleva a cabo convenientemente haciendo pasar HF sobre el catalizador durante un período de tiempo (por ejemplo, de alrededor de 15 a 300 minutos) a una temperatura, por ejemplo, de alrededor de 200°C a alrededor de 450°C.

La deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo apropiadamente a una temperatura en el intervalo de alrededor de 200°C a alrededor de 500°C, y se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en el intervalo de alrededor de 300°C a alrededor de 450°C. El tiempo de contacto es típicamente de alrededor de 1 a alrededor de 450 segundos, preferentemente de alrededor de 10 a alrededor de 120 segundos.

La presión de la reacción puede ser inferior a la atmosférica, atmosférica o superior a la atmosférica. Generalmente, se prefieren presiones cercanas a la atmosférica. Sin embargo, la deshidrofluoración se puede efectuar beneficiosamente a presión reducida (es decir, presiones de menos de una atmósfera).

La deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, helio, o argón. La adición de un gas inerte se puede usar para aumentar el grado de deshidrofluoración. Son dignos de mención los procedimientos en los que la relación en moles de gas inerte a hidrofluorocarbono que experimenta la deshidrofluoración es de alrededor de 5:1 a alrededor de 0,5:1. El nitrógeno es el gas inerte preferido.

Los productos de reacción HFC-1234yf y HFC-1234ze y cualquier HFC-245eb no convertido se recuperan del efluente que sale del reactor. El HFC-245eb no convertido se puede reciclar de nuevo al reactor para producir HFC-1234yf y HFC-1234ze adicionales. En una realización de esta invención, el HFC-245eb no convertido se recicla de nuevo al reactor como su azeótropo con HF. La publicación de patente EE.UU. No. 2009/0264690 A1 describe un azeótropo de HF/HFC-245eb. La publicación de patente US No. 2007/0100173 A1 describe un azeótropo del isómero E de HFC-1234ze y HF y un método para separar el HFC-1234ze del azeótropo, y la Publicación de Patente

de EE.UU. N° 2007/0100175 A1 describe un azeótropo de HFC-1234yf y HF y un método para separar el HFC-1234yf del azeótropo. El HFC-1234ze se puede recuperar como un azeótropo de HF/HFC-1234ze. Similarmente, el HFC-1234yf se puede recuperar como un azeótropo HF/HFC-1234yf. HFC-1234ze puro y HFC-1234yf puro se pueden recuperar adicionalmente de sus azeótropos de HF mediante el uso de métodos similares a los descritos en las Publicaciones de Patente de EE.UU. Nos. 2007/0100173 A1 y 2007/0100175 A1.

La presente invención también proporciona composiciones de azeótropo o casi azeótropo que comprenden una cantidad efectiva de fluoruro de hidrógeno en combinación con el isómero Z de HFC-1234ze.

Con respecto a los procedimientos de desarrollo para la separación de los compuestos individuales producidos por la reacción de deshidrofluoración de HFC-245eb, se advierte que el isómero Z de HFC-1234ze (así como el isómero E de HFC-1234ze, HFC-1234ze sin convertir y HFC-1234yf) cada uno puede estar presente en forma de su respectivo azeótropo o casi azeótropo con HF. El HF proviene de la reacción de deshidrofluoración de HFC-245eb.

Por cantidad efectiva se entiende una cantidad que, cuando se combina con Z-HFC-1234ze, da como resultado la formación de mezcla azeotrópica o casi azeotrópica. Como se reconoce en la técnica, una composición azeotrópica o casi azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes diferentes que, cuando está en forma líquida a una presión dada, hervirá a una temperatura sustancialmente constante, temperatura que puede ser mayor o menor que las temperaturas de ebullición de los componentes individuales, y que proporcionará una composición de vapor esencialmente idéntica a la composición del líquido que se somete a ebullición.

A los efectos de esta discusión, composición casi azeotrópica (también conocida comúnmente como una "composición de tipo azeotrópico") quiere decir una composición que se comporta como un azeótropo (es decir, tiene características de ebullición constantes o una tendencia a no fraccionarse en la ebullición o evaporación). De este modo, la composición del vapor formado durante la ebullición o la evaporación es la misma o sustancialmente la misma que la composición de líquido original. Por consiguiente, durante la ebullición o evaporación, la composición líquida, si cambia, cambia solo en un grado mínimo o insignificante. Esto va a contrastar con composiciones no casi azeotrópicas en las que durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial.

Adicionalmente, las composiciones casi azeotrópicas exhiben presión del punto de rocío y presión del punto de burbuja con prácticamente no diferencia de presión. Es decir que la diferencia en la presión del punto de rocío y la presión del punto de burbuja a una temperatura dada será un valor pequeño. En esta invención, las composiciones con una diferencia en la presión del punto de rocío y presión del punto de burbuja es menor o igual a 3 por ciento (basada en la presión del punto de burbuja) se considera que son casi azeotrópicas.

Por consiguiente, las características esenciales de un azeótropo o una composición casi azeotrópica son que a una presión dada, el punto de ebullición de la composición líquida es fijo y que la composición del vapor por encima de la composición en ebullición es esencialmente la de la composición líquida en ebullición (es decir, no tiene lugar el fraccionamiento de los componentes de la composición líquida). También se reconoce en la técnica que tanto el punto de ebullición como los porcentajes en peso de cada componente de la composición azeotrópica pueden cambiar cuando la composición líquida azeotrópica o casi azeotrópica se somete a ebullición a diferentes presiones. De este modo, una composición azeotrópica o casi azeotrópica se puede definir en cuanto a la relación única que existe entre los componentes o en cuanto a los intervalos de composición de los componentes o en cuanto a los porcentajes en peso exactos de cada componente de la composición caracterizada por un punto de ebullición fijo a una presión especificada. También se reconoce en la técnica que se pueden calcular varias composiciones azeotrópicas (incluyendo sus puntos de ebullición a presiones particulares) (véase, por ejemplo, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). La identificación experimental de composiciones azeotrópicas que implican los mismos componentes se puede usar para confirmar la precisión de tales cálculos y/o para modificar los cálculos a las mismas u otras temperaturas y presiones.

Según esta invención, se proporcionan composiciones que comprenden el isómero Z de HFC-1234ze y HF, en las que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el Z-HFC-1234ze. Según los cálculos, estas composiciones comprenden de alrededor de 77,0 por ciento en moles a alrededor de 48,5 por ciento en moles de HF y de alrededor de 23,0 por ciento en moles a alrededor de 51,5 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze (que forman azeótropos que hierven a una temperatura de entre alrededor de -20°C y alrededor de 160°C y a una presión de entre alrededor de 4,75 psi (32,7 kPa) y alrededor de 997 psi (6874 kPa)).

Adicionalmente, se pueden formar también composiciones casi azeotrópicas que contienen HF y HFC-Z-1234ze. Tales composiciones casi azeotrópicas existen alrededor de composiciones azeotrópicas. Por ejemplo, con respecto a la composición azeotrópica calculada que comprende 77,0 por ciento en moles de HF y 23,0 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze a -20°C y 4,75 psi (32,7 kPa), otras composiciones que comprenden de alrededor de 80,2 por ciento en moles a alrededor del 70,2 por ciento en moles de HF y de alrededor de 19,8 moles por ciento a alrededor de 29,8 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze se considera que son composiciones casi azeotrópicas a la misma temperatura y presión. Similarmente, con respecto a la composición azeotrópica calculada que comprende 61,3 por ciento en moles de HF y 38,7 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze a 60°C y 93,2 psi (643 kPa), otras composiciones que comprenden de alrededor de 67,8 por ciento en moles a alrededor de 53,6 por ciento en moles

de HF y de alrededor de 32,2 por ciento en moles a alrededor de 46,4 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze se considera que son composiciones casi azeotrópicas a la misma temperatura y presión. También similarmente, con respecto a la composición azeotrópica calculada que comprende 49,9 por ciento en moles de HF y 50,1 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze a 150°C y 782 psi (5392 kPa), otras composiciones que comprenden de alrededor de 60,2 por ciento en moles a alrededor de 35,4 por ciento en moles de HF y de alrededor de 39,8 por ciento en moles a alrededor de 64,6 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze se consideran composiciones casi azeotrópicas a la misma temperatura y presión.

Se pueden formar composiciones que consisten esencialmente en combinaciones azeotrópicas de fluoruro de hidrógeno con Z-HFC-1234ze. Estas incluyen composiciones calculadas para consistir esencialmente en de alrededor de 77,0 por ciento en moles a alrededor de 48,5 por ciento en moles de HF y de alrededor de 23,0 por ciento en moles a alrededor de 51,5 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze (que forma un azeótropo que hierve a una temperatura de entre alrededor de -20°C y alrededor de 160°C y a una presión de entre alrededor de 4,75 psi (32,7 kPa) y alrededor de 997 psi (6874 kPa)).

Se ha calculado que se forman azeótropos de Z-HFC-1234ze y HF a varias temperaturas y presiones. Por ejemplo, las composiciones azeotrópicas que consisten esencialmente en HFC-Z-1234ze y HF se pueden formar entre 32,7 kPa (a una temperatura de -20°C) y 6874 kPa (a una temperatura de 160°C), variando dichas composiciones desde alrededor de 77,0 por ciento en moles de HF (y 23,0 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze) a alrededor de 48,5 por ciento en moles de HF (y 51,5 por ciento en moles de Z-HFC-1234ze). Un azeótropo de HF y HFC-Z-1234ze a 60,0°C y 93,2 psi (643 kPa) se ha calculado que consiste esencialmente en alrededor de 61,3 por ciento en moles de HF y alrededor de 38,7 por ciento en moles de Z-HFC-1234ze. Un azeótropo de HF y Z-HFC-1234ze a 150,0°C y 782 psi (5392 kPa) se ha calculado que consiste esencialmente en alrededor de 49,9 por ciento en moles de HF y alrededor de 50,1 por ciento en moles de HFC-Z-1234ze.

El reactor, columnas de destilación, y sus conducciones de alimentación asociadas, conducciones de efluente y unidades asociadas usadas en la aplicación de los procedimientos de esta invención deben estar contruidos con materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno. Los materiales típicos de construcción, bien conocidos en la técnica de fluoración, incluyen aceros inoxidables, en particular del tipo austenítico, las bien conocidas aleaciones de alto contenido en níquel, tales como las aleaciones de níquel-cobre Monel™, las aleaciones basadas en níquel Hastelloy™, las aleaciones de níquel-cromo Inconel™ y acero revestido de cobre.

Las siguientes realizaciones específicas son meramente ilustrativas y no limitan el resto de la descripción en modo alguno.

Ejemplos

Preparación de catalizador de alúmina fluorada

Un tubo Hastelloy (1" de diámetro externo OD x 0,854 de diámetro interno ID x 10" de longitud L; 2,54 cm x 2,17 x 25,4 cm) se llenó con 25 cm³ (16,88 g) de alúmina gamma molida hasta malla 12-20. La porción envasada del reactor se calentó por medio de un calentador de banda cerámica de 5,0"x1" (12,7 cm x 2,54 cm) sujeto con abrazaderas al exterior del reactor. Un termopar, colocado entre la pared del reactor y el calentador, medía la temperatura del reactor. El catalizador se secó calentando a 200°C durante la noche en un flujo de nitrógeno de 50 sccm (8,33 x 10⁻⁷ m³/s). El flujo de nitrógeno se redujo a continuación a 5 sccm (8,33 x 10⁻⁸ m³/s) y un flujo de 20 sccm (3,33 x 10⁻⁷ m³/s) de CFC-12 se inició y mantuvo durante 60 minutos. Se elevó la temperatura a 325°C y se mantuvo a esta temperatura durante unos 60 minutos adicionales. El flujo de CFC-12 se detuvo y se elevó la temperatura del reactor a 400°C en un flujo de 50 sccm (8,33 x 10⁻⁷ m³/s) de nitrógeno y se mantuvo a esta temperatura durante unos 60 minutos adicionales. A continuación se llevó el reactor hasta la temperatura deseada.

Procedimiento general para el análisis del producto

El siguiente procedimiento general es ilustrativo del método usado para analizar los productos de las reacciones de fluoración. Parte del efluente total del reactor se tomó como muestra en línea para el análisis de producto orgánico usando un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC/MS). La cromatografía de gases usó un tubo de 20 pies (6,1 m) de largo x 1/8 pulgadas (0,32 cm) de diámetro que contiene poliéter perfluorado Krytox® sobre un soporte de carbono inerte. El flujo de helio era de 30 ml/min (5,0 x 10⁻⁷ m³/s). Las condiciones de la cromatografía de gases fueron 60°C durante un periodo de espera inicial seguido de un programa de temperatura hasta 200°C a una velocidad de 6°C/minuto.

Legenda

1234yf es CF₃CF=CH₂

1234ze es E- y Z-CF₃CH=CHF

245eb es CF₃CHFCH₂F

Ejemplo 1

Deshidrofluoración de HFC-245eb a HFC-1234ze y HFC-1234yf

5 Al reactor que contiene el catalizador de alúmina fluorada preparado como anteriormente se alimentó un vapor de HFC-245eb y nitrógeno a varias temperaturas del reactor. La relación de nitrógeno a HFC-245eb era 0,67:1 y el tiempo de contacto era de 36 segundos para los primeros cuatros análisis. Para el quinto análisis, la relación de nitrógeno a HFC-245eb era 1:1 y el tiempo de contacto era de 90 segundos. El producto que sale del reactor se analizó por GC/MS y los resultados en % en moles se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

T. del reactor °C	1234yf	E-1234ze	Z-1234ze	245eb
200	ND	ND	ND	99,9
300	14,3	3,6	0,8	81,2
350	28,2	9,5	2,3	60,0
400	45,4	18,9	4,4	31,3
400	52,0	22,0	5,4	20,4
ND= no detectado				

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende; (a) deshidrofluorar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano en presencia de un catalizador de deshidrofluoración para producir una mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno; y (b) recuperar dicho 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno de la mezcla de productos producida en (a).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en alúmina fluorada, fluoruro de aluminio y sus mezclas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano no convertido se recupera en forma de un azeótropo de HF/1,1,1,2,3-pentafluoropropano y se recicla de nuevo a la deshidrofluoración en forma de dicho azeótropo.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se recupera de la mezcla de productos en forma de un azeótropo de HF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que se recupera adicionalmente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno puro de dicho azeótropo de HF/2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se recupera de la mezcla de productos en forma de un azeótropo de HF/1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que se recupera adicionalmente 1,3,3,3-tetrafluoropropeno puro de dicho azeótropo de HF/1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha reacción de deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura de 200°C a 500°C.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha reacción de deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura de 300°C a 450°C.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha reacción de deshidrofluoración se lleva a cabo a presión cercana a la presión atmosférica.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha reacción de deshidrofluoración se lleva a cabo en presencia de un gas inerte.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dicho gas inerte se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno, helio y argón.
13. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la relación en moles de dicho gas inerte a dicho HFC-245eb es de 5:1 a 0,5:1.
14. Una composición que comprende:
 - (a) $Z\text{-CF}_3\text{CH=CHF}$ y
 - (b) HF; en la que el HF está presente en una cantidad efectiva para formar una combinación azeotrópica con el $Z\text{-CF}_3\text{CH=CHF}$.