

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 050**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2015** E 18167117 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** EP 3366662

54 Título: **Proceso para la preparación de alquenos halogenados mediante deshidrohalogenación de alcanos halogenados**

30 Prioridad:

**28.07.2014 GB 201413340**

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

**10.03.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW;**  
**REES, CLAIRE y**  
**DORAN, MAXINE**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 811 050 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

Proceso para la preparación de alquenos halogenados mediante deshidrohalogenación de alcanos halogenados

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar (hidro)(cloro)fluoroalquenos y particularmente a un proceso para preparar (hidro)(cloro)fluoroalquenos mediante deshidrohalogenación de hidroc fluorocarbonos.

10 El listado o discusión de la información de un documento publicado previamente en esta memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente una aceptación de que la información o el documento forma parte del estado de la técnica o es del conocimiento común general.

15 Los (hidro)(cloro)fluoroalquenos, tales como (hidro)(cloro)fluoropropenos pueden prepararse a partir de los hidrofluoroalquenos correspondientes mediante deshidrocloración. La transformación puede efectuarse térmicamente, es decir, mediante pirólisis, catalíticamente, poniendo en contacto un hidroc fluorocarbono con un catalizador en condiciones adecuadas, o químicamente, poniendo en contacto normalmente un hidroc fluorocarbono con bases fuertes, tales como hidróxidos de metales alcalinos.

20 El documento WO 2009/009421 describe un proceso para la preparación de una olefina fluorada que tiene la etapa de deshidrocloración de un hidroc fluorocarbono que tiene al menos un átomo de hidrógeno y al menos un átomo de cloro en átomos de carbono adyacentes, preferentemente llevada a cabo en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que consiste en (i) uno o más haluros metálicos, (ii) uno o más óxidos metálicos halogenados, (iii) uno o más metales/aleaciones metálicas de valencia cero, (iv) una combinación de dos o más de los anteriores.

25 Sin embargo, la preparación de (hidro)(cloro)fluoroalquenos, por ejemplo mediante deshidrocloración catalítica, es problemática a menudo debido a las reacciones de deshidrofluoración competente. Las reacciones de deshidrofluoración competentes pueden producir subproductos no deseados que deben retirarse o reciclarse. Como resultado, las reacciones de deshidrocloración tienen normalmente menor selectividad que la deseada para los productos de (hidro)(cloro) fluoroalqueno diana.

30 Por lo tanto, existe necesidad de un proceso que suprima cualquier reacción de deshidrofluoración indeseable y competente y aumente de forma correspondiente la selectividad para el (hidro)(cloro)fluoroalqueno diana. Dicho proceso aumentaría el rendimiento del producto de (hidro)(cloro)fluoroalqueno deseado y la productividad de un único paso de la reacción.

35 La invención se dirige a lo anterior y otras deficiencias mediante la provisión de un proceso para la preparación de un (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$  poniendo en contacto una corriente de reactivo que comprende un hidroc fluorocarbono  $C_{3-7}$  con un catalizador en un reactor para deshidroclorar al menos una parte del hidroc fluorocarbono  $C_{3-7}$  para producir una corriente de producto que comprende el (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$  y cloruro de hidrógeno (HCl), en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste en catalizadores de óxidos metálicos, catalizadores de haluros metálicos, catalizadores metálicos de valencia cero, catalizadores basados en carbono y mezclas de los mismos, y en donde, (i) el catalizador está clorado antes de poner en contacto el mismo con la corriente de reactivo que comprende el hidroc fluorocarbono  $C_{3-7}$ ; y/o (ii) y la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en presencia de un HCl alimentado simultáneamente y en donde el catalizador se regenera periódicamente mediante oxidación regenerativa u oxifluoración regenerativa y, a continuación, oxiclорación regenerativa.

#### El (hidro)(cloro)fluoroalqueno e hidroc fluorocarbono

50 El proceso de la invención se dirige a la preparación de un (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$  mediante deshidrocloración de un hidroc fluorocarbono  $C_{3-7}$  correspondiente.

55 Ventajosamente, el (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$  preparado mediante el proceso de la invención es un (hidro)(cloro)fluorobuteno o un (hidro)(cloro)fluoropropeno. En una realización, por lo tanto, el proceso de la invención se dirige a la preparación de un (hidro)(cloro)fluoropropeno mediante deshidrocloración de un hidroc fluoropropano correspondiente.

60 Por claridad y concisión, salvo que se indique de otra forma, el resto de esta memoria descriptiva se refiere a la preparación de (hidro)(cloro)fluoropropenos. Como es evidente, se entenderá que la invención no se limita a la preparación de (hidro)(cloro)fluoropropenos y que cualquiera de la anterior información es aplicable, cuando resulte apropiado, a la preparación de (hidro)(cloro)fluoroalquenos  $C_{4-7}$  y superiores.

65 En el término (hidro)(cloro)fluoropropeno los inventores incluyen hidroc fluoropropenos, hidrofluoropropenos y perfluoropropenos. Asimismo, en el término (hidro)(cloro)fluoroalqueno los inventores incluyen hidroc fluorocarbonos, hidrofluoroalquenos y perfluoroalquenos y en el término (hidro)(cloro)fluorobuteno los inventores incluyen hidroc fluorobutenos, hidrofluorobutenos y perfluorobutenos.

Los hidroclo fluoropropenos que se pueden preparar mediante el proceso de la invención incluyen trifluorocloropropenos tales como 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ , HCFO-1233zd) y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ , HCFO-1233xf).

5 HCFO-1233zd se pueden preparar de acuerdo con el proceso de la invención deshidroclorando 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , HCFC-243db) y/o 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ , HCFC-243fa). Preferentemente, HCFO-1233zd se prepara mediante deshidrocloración de HCFC-243fa. Para disipar cualquier duda, los inventores incluyen los isómeros *cis* y *trans* de HCFO-1233zd en el alcance de la invención.

10 HCFO-1233xf se puede preparar de acuerdo con el proceso de la invención deshidroclorando 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ , HCFC-243db) y /o 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ , HCFC-243cb). Preferentemente, HCFO-1233xf se prepara deshidroclorando 243db.

15 Los hidrof fluoropropenos que se pueden preparar mediante el proceso de la invención incluyen trifluoropropenos, tetrafluoropropenos y pentafluoropropenos, preferentemente trifluoropropenos y tetrafluoropropenos, y particularmente tetrafluoropropenos.

20 3,3,3-trifluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , HFO-1243zf) es un trifluoropropeno que se puede preparar de acuerdo con la invención, mediante deshidrocloración de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , HCFC-253fb) y/o 2-cloro-3,3,3-trifluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHClCH}_3$ , HCFC-253da). Preferentemente, HCFO-1243zf se prepara deshidroclorando 253fb.

25 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ , HFO-1234ze) es un tetrafluoropropeno preferido que se puede preparar de acuerdo con la invención, mediante deshidrocloración de 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClF}$ , HCFC-244fa) y/o 2-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ , HCFC-244db). Preferentemente, HFO-1234ze se prepara mediante deshidrocloración de 244fa. Para disipar cualquier duda, Los inventores incluyen los isómeros *cis* y *trans* de HFO-1234ze en el alcance de la invención.

30 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ , HFO-1234yf) es otro tetrafluoropropeno preferido que se puede preparar de acuerdo con la invención, mediante deshidrocloración de 1-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ , HCFC-244eb) y/o 2-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CFClCH}_3$ , HCFC-244bb). Preferentemente, HFO-1234yf se prepara mediante deshidrocloración de 244bb.

35 Los pentafluoropropenos que se pueden preparar de acuerdo con el proceso de la invención incluyen 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ , HFO-1225ye) y 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ , HFO-1225zc). HFO-1225ye es un pentafluoropropeno preferido que se puede preparar mediante deshidrocloración de 2-cloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CFClCH}_2\text{F}$ , HCFC-235bb) y/o 1-cloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CFHCH}_2\text{Cl}$ , HCFC-235ea). Para disipar cualquier duda, Los inventores incluyen los isómeros *cis* y *trans* de HFO-1225ye en el alcance de la invención.

40 Perfluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ , 1216) puede prepararse de acuerdo con el proceso de la invención deshidroclorando 2-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CFClCF}_2\text{H}$ , HCFC-226ba) y/o 1-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano ( $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{Cl}$ , HCFC-226ea).

#### 45 El catalizador

El catalizador usado en el proceso de la invención comprende uno o más de (a) un óxido metálico, (b) un haluro metálico, (c) un metal de valencia cero o (d) un catalizador basado en carbono. En un aspecto de la invención, el catalizador comprende uno o más de (a) un óxido metálico, (b) un haluro metálico, o (c) un metal con valencia cero. En una realización, el catalizador comprende uno o más de (a) un óxido metálico o (b) un haluro metálico. Preferentemente, el catalizador comprende un óxido metálico.

55 Como se explica con más detalle a continuación, cuando está en uso, cada una de las cuatro categorías de catalizadores estará al menos parcialmente clorada. Por lo tanto, por ejemplo, el catalizador de óxido metálico cuando está en uso puede considerarse que es un (oxi)cloruro metálico (normalmente un oxiclururo metálico), y el catalizador de haluro metálico se puede considerar que es un (halo)cloruro metálico. Opcionalmente, el catalizador se florea antes de la cloración cuando está en uso o en precloración. El catalizador cuando está en uso puede también quedar fluorado mediante cualquier HF presente debido a la deshidrofluoración competente del hidroclo fluorooalcano. Cuando está en uso, por lo tanto, cada una de las cuatro categorías de catalizadores estará al menos parcialmente clorada y puede estar al menos parcialmente fluorada. Por lo tanto, por ejemplo, el catalizador de óxido metálico, cuando está en uso, puede considerarse que es un (oxi)(fluoro)cloruro metálico, normalmente un oxifluorocloruro metálico.

65 La forma del catalizador puede variar, dependiendo de, por ejemplo, la naturaleza del catalizador y/o el (hidro)(cloro)fluoropropeno concreto que se está preparando. El catalizador puede contener componentes añadidos

para mejorar la actividad, estabilidad y/o facilidad de preparación del catalizador. Véanse, por ejemplo, las siguientes discusiones con respecto a los promotores que se pueden usar en los catalizadores de óxidos metálicos. De forma alternativa/adicional, el catalizador puede contener un aglutinante y/o un lubricante para mejorar la integridad física del catalizador cuando se conforma o granula el catalizador en una forma deseada. Estearato de magnesio es un ejemplo de un lubricante/aglutinante adecuado. Otro lubricante/aglutinante adecuado es grafito. Si está presente, el aglutinante y/o lubricante está presente en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso del catalizador, preferentemente entre aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6 % en peso del catalizador.

Los catalizadores usados en el presente documento pueden estar no soportados o soportado sobre cualquier sustrato adecuado. Véanse, por ejemplo, "The design and Preparation of Supported Catalysts", G.J.K. Acres et al, Catalysis, 1981 (RSC), con respecto a los soportes de catalizadores adecuados. Los soportes de catalizadores típicos incluyen, por ejemplo, carbón activado, grafito, grafito clorado y sus combinaciones. Como se describe posteriormente en esta memoria descriptiva, además de ser soportes de catalizadores adecuados, el carbón activado y el grafito son también catalizadores adecuados por derecho propio para el proceso de la invención. El catalizador de la invención puede proporcionarse en cualquier forma adecuada incluyendo, por ejemplo, aglomerados o gránulos de tamaño adecuado para usar en un lecho fijo o un lecho fluidizado.

La primera categoría de catalizador adecuado para su uso en el proceso de la invención es un catalizador que comprende un óxido metálico. Por lo general, el metal en el catalizador de óxido metálico es uno o más de cualquier metal que forma un (oxi)cloruro metálico u (oxi)(fluoro)cloruro metálico que tiene un carácter de ácido de Lewis. Los ejemplos son metales seleccionados entre Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Al, 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. En una realización, el metal en el óxido metálico se selecciona de Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Cr, Al, Zr, Nb, Pd, Ta, Zn, V, Mo, Ni, Co y sus mezclas. En otra realización, el metal en el óxido metálico es un metal de transición seleccionado entre Cr, Zr, Nb, Ta, V, Mo, Pd, Ni, Zn, Co (especialmente Cr y Zn) y sus mezclas. En una realización adicional, el metal en el óxido metálico es un metal del grupo I o II seleccionado entre Li, Na, K, Ca, Mg y Cs. Los ejemplos de óxidos metálicos preferidos incluyen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CS}_2\text{O}$  y sus mezclas. Se prefieren especialmente catalizadores basados en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (cromia) en determinadas realizaciones.

Cuando está en uso, el catalizador de óxido metálico es un (oxi)(fluoro)cloruro metálico. Esto es debido a que al menos algo del oxígeno en la retícula del óxido metálico, o el (oxi)fluoruro metálico (si el óxido metálico esta previamente fluorado y/o el catalizador está fluorado por HF cuando está en uso), está sustituido por cloro en la etapa de precloración y/o por la alimentación simultánea de HCl de acuerdo con el proceso de la invención. Dicho de otra forma, el óxido metálico (u el (oxi) fluoruro metálico si el óxido metálico está fluorado previamente) puede considerarse que es un precatizador.

El catalizador de óxido metálico usado en el proceso de la invención puede contener al menos un metal o compuesto adicional del mismo. Este puede también denominarse promotor metálico. En una realización, el al menos un metal adicional se selecciona entre Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Sc, Al, 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, Ce y sus mezclas. Preferentemente, el al menos un metal adicional se selecciona entre Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Cr, Zr, Nb, Pd, Ta, Zn, V, Mo, Ni, Co y sus mezclas.

Para disipar cualquier duda, el metal adicional (o un compuesto del mismo) no puede ser el mismo que el metal en el mismo estado de oxidación del óxido metálico para cualquier catalizador dado. Por ejemplo, si el catalizador comprende un óxido de cromo (III), el al menos un metal adicional puede ser cualquier metal adecuado, incluyendo los metales relacionados en los párrafos anteriores, diferentes del cromo (III). Además, si el catalizador comprende un óxido de cromo (III), el al menos un metal adicional (o un compuesto del mismo) puede ser un compuesto de cromo (VI). en un aspecto preferido, el compuesto del metal adicional es un óxido, cloruro u oxicluro del metal adicional. Un metal adicional preferido para los catalizadores basados en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es cinc o un compuesto de cinc. Dichos catalizadores de cromia promovidos por cinc se denominan a menudo catalizadores de cinc/cromia.

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

Se entenderá que la cantidad de metal adicional o el compuesto del metal adicional citado en el presente documento se refiere a la cantidad del metal elemental, presenta tanto como metal elemental o como un compuesto del metal.

El catalizador de óxido metálico usado en la invención puede estar comercialmente disponible y/o puede prepararse mediante cualquier medio adecuado. Los catalizadores de óxidos metálicos se preparan normalmente mediante métodos de precipitación por lo que el óxido metálico de interés se precipita a partir de una solución de una sal del

metal de interés tras el tratamiento con un álcali o una base. Por ejemplo, se puede preparar óxido de cromo mediante precipitación tras tratamiento de las sales de nitrato de cromo (III) con amoníaco acuoso. Dicho catalizador de óxido metálico está producido comercialmente, por ejemplo por BASF y Johnson-Matthey.

5 Únicamente a modo de ejemplo, Se resumen a continuación los métodos adecuados para preparar los catalizadores de cinc/cromia que se pueden utilizar en el proceso de la invención. Los detalles adicionales de los catalizadores de cinc/cromia y su preparación pueden encontrarse en, por ejemplo, los documentos EP-A-0502605, los documentos EP-A-0773061, los documentos EP-A-0957074, WO 98/10862 y WO 2008/040969.

10 Los métodos adecuados de preparación del catalizador de cinc/cromia incluyen la precipitación simultánea a partir de soluciones de nitratos de cinc y cromo en la adición de hidróxido de amonio. Como alternativa, puede utilizarse la impregnación superficial del cinc o un compuesto del mismo sobre un catalizador de cromia amorfo.

15 Los métodos adicionales para preparar catalizadores de cinc/cromia incluyen, por ejemplo, la reducción de un compuesto de cromo (VI), por ejemplo, un cromato, dicromato, en particular dicromato de amonio, a cromo (III), mediante cinc metal, seguido por precipitación simultánea y lavado; o mezclar como sólidos, un compuesto de cromo (VI) y un compuesto de cinc, por ejemplo, acetato de cinc u oxalato de cinc, y calentar la mezcla a alta temperatura a fin de efectuar la reducción del compuesto de cromo (VI) a óxido de cromo (III) y oxidar el compuesto de cinc a óxido de cinc.

20 El cinc puede introducirse en y/o sobre el catalizador de cromia en la forma de un compuesto, por ejemplo, un nitrato, haluro, oxihaluro, óxido o hidróxido dependiendo al menos en alguna extensión de la técnica de preparación del catalizador empleada. en el caso donde la preparación del catalizador en mediante impregnación de cromia, cromia halogenada u oxihaluro de cromo, el compuesto es preferentemente una sal soluble en agua, La sal es preferentemente soluble en agua, por ejemplo, un haluro, nitrato o carbonato, y se emplea como una solución o suspensión acuosa. Como alternativa, los hidróxidos de cinc y cromo pueden precipitarse simultáneamente (por ejemplo, mediante el uso de una base, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio o las mezclas de dichas bases) y a continuación convertirse en los óxidos para preparar un catalizador de cinc/cromia. La mezcla y la molienda de un compuesto de cinc insoluble con el catalizador de cromia básico proporciona un método adicional de preparar el precursor del catalizador. Un método para preparar un catalizador de cinc/cromia basado en oxihaluro de cromo comprende añadir un compuesto de cinc al haluro de cromo hidratado.

25 La segunda categoría de catalizador adecuado para su uso en el proceso de la invención es un catalizador que comprende un haluro metálico. el haluro en el catalizador de haluro metálico puede ser cualquier haluro seleccionado entre fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), preferentemente fluoruro o cloruro. Sin embargo, cuando se usa un fluoruro, bromuro o yoduro metálico, será un (halo)cloruro metálico (donde halo = fluoruro, bromuro o yoduro). Esto es debido a que al menos algo del haluro en la red de haluro metálico está sustituido por cloro en la etapa de precloración y/o por la alimentación simultánea de HCl de acuerdo con el proceso de la invención. Opcionalmente, el catalizador experimenta una etapa de prefluoración antes de la cloración en la etapa de precloración y/o mediante la alimentación simultánea de HCl. En dichas circunstancias, y/o debido a que el catalizador puede llegar a estar parcialmente fluorado por cualquier HF presente en el reactor como consecuencia de competir con la deshidrofluoración del hidrocloreofluoroalcano, el catalizador de haluro metálico cuando está en uso puede considerarse que es un metal (fluoro)(halo) cloruro (en donde halo = bromuro o yoduro).

40 Por lo general, El metal en el catalizador de haluro metálico puede seleccionarse entre Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Zn, La, Ce y sus mezclas. En una realización, el metal en el haluro metálico se selecciona entre Li, Na, K, Ca, Mg, Cs y sus mezclas. En otra realización, El metal en el haluro metálico es un metal de transición seleccionado entre Cr, Zr, Nb, Ta, Fe, V, Mo, Pd, Ni, Zn, Co (especialmente Cr y Zr) y sus mezclas.

50 El catalizador de haluro metálico puede estar comercialmente disponible y/o puede prepararse mediante cualquier medio adecuado. Por ejemplo, hidróxidos, óxidos y/o carbonatos metálicos adecuados pueden disolverse en una solución acuosa de HCl y/o HF en un recipiente resistente a la corrosión. Tras la evaporación hasta sequedad, la muestra resultante puede calcinarse a una temperatura elevada, preferentemente, en presencia de un gas inerte, tal como nitrógeno. Por lo general, el material resultante se muele hasta un polvo fino y, preferentemente, se conforma en aglomerados o gránulos.

60 La tercera categoría de catalizador adecuado para su uso en el proceso de la invención es un catalizador que comprende un metal de valencia cero. El catalizador metálico de valencia cero comprende un metal de valencia cero seleccionado entre Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn, Pd, Pt, Nb, Rh y sus mezclas. Los catalizadores adecuados incluyen paladio soportado sobre carbono (activado), níquel y aleaciones de los metales anteriores. Las aleaciones adecuadas incluyen acero inoxidable, Monel® e Inconel®. Los catalizadores que comprenden níquel son particularmente preferidos actualmente.

65 Cuando está en uso, el catalizador metálico de valencia cero normalmente está al menos parcialmente clorado en la etapa de precloración y/o por la alimentación simultánea de HCl de acuerdo con el proceso de la invención. Cuando

está en uso, el catalizador metálico de valencia cero puede también estar al menos parcialmente fluorado por cualquier HF producido por la deshidrofluoración competente del hidrofluoroalcano. Dicho de otra forma, al menos algo del catalizador metálico de valencia cero cuando está en uso tiene una valencia mayor que la valencia cero, por tanto, el metal de valencia cero puede considerarse que es un precatizador. Esto tiene la consecuencia de que la regeneración del catalizador metálico de valencia cero requiere normalmente una etapa de reducción para reducir al menos parcialmente el cloruro metálico a un metal de valencia cero. Esto se describe con más detalle posteriormente en esta memoria descriptiva vinculado con la regeneración del catalizador.

La cuarta categoría de catalizador que puede utilizarse en el proceso de la invención es un catalizador basado en carbono. El carbón activado y el grafito son ejemplo de catalizadores adecuados basados en carbono. En una realización, el catalizador basado en carbono que comprende carbón activado.

Por carbón activado, los inventores incluyen cualquier carbón con un área superficial relativamente alta, tal como desde aproximadamente 50 a aproximadamente 3000 m<sup>2</sup> o desde aproximadamente 100 a aproximadamente 2000 m<sup>2</sup> (por ejemplo, desde aproximadamente 200 a aproximadamente 1500 m<sup>2</sup> o aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>). El carbón activado puede derivarse de cualquier material carbonáceo, tal como carbón mineral (por ejemplo, carbón activo), cáscaras de nueces (por ejemplo, coco) y madera. Se puede utilizar cualquier forma de carbón activado, tal como carbón activado en polvo, granulado, extrudido y aglomerado.

Cuando está en uso, el catalizador basado en carbono normalmente está al menos parcialmente clorado en la etapa de precloración y/o por la alimentación simultánea de HCl de acuerdo con el proceso de la invención. El catalizador basado en carbono puede estar también al menos parcialmente fluorado cuando está en uso por cualquier HF producido mediante la deshidrofluoración competente del hidroclofluoroalcano.

Los catalizadores usados en la presente invención pueden ser amorfos. Por esto, los inventores entienden que el catalizador no demuestra características cristalinas sustanciales cuando se analizan mediante, por ejemplo, difracción de rayos X. Como alternativa, los catalizadores pueden presentar cierto carácter cristalino, en la alúmina (soporte) y/o el óxido metálico o en el carbón.

Por ejemplo, el catalizador de óxido metálico y/o de haluro metálico puede ser parcialmente cristalino. Por esto, los inventores entienden que de 0,1 a 50 % en peso del catalizador está en la forma de uno o más compuestos cristalinos del(de los) metal(es) en el catalizador. Si se usa un catalizador parcialmente cristalino, este contiene preferentemente del 0,2 al 25 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 10 % en peso, de forma aún más preferente, de 0,4 a 5 % en peso del catalizador en la forma de uno o más compuestos cristalinos del(de los) metal(es) en el catalizador.

#### Precloración del catalizador y/o alimentación simultánea de HCl

Una característica clave del proceso de la invención es que (i) el catalizador basado en metal está clorado antes de poner en contacto el catalizador con el hidroclofluoroalcano para catalizar la deshidrocloración, o (ii) la etapa de poner en contacto el catalizador con el hidroclofluoroalcano se lleva a cabo en presencia de un HCl alimentado simultáneamente. Como alternativa, tanto la etapa de precloración del catalizador (i) como la alimentación simultánea de HCl (ii) se pueden usar en el proceso de la invención. Sin quedar ligado a teoría alguna, se cree que dependiendo de la combinación del hidroclofluoroalcano y las condiciones de reacción, etc., uno o ambos de la etapa de precloración del catalizador (i) como el uso de una alimentación simultánea de HCl (ii) aumentan de forma sorprendente la selectividad para la deshidrocloración deseada sobre cualquier reacción de deshidrofluoración no deseada, y/o aumenta la estabilidad del catalizador cuando está en uso.

La etapa de precloración del catalizador (i) puede efectuarse mediante cualquier agente de cloración adecuado, incluyendo, por ejemplo, cloro diatómico (Cl<sub>2</sub>), ClF (por ejemplo, formado *in situ* como una mezcla de Cl<sub>2</sub> y fluoruro de hidrógeno) y cloruro de hidrógeno (HCl). En una realización, el catalizador se clora con un agente de cloración que comprende HCl y/o Cl<sub>2</sub>. Preferentemente, el agente de cloración comprende HCl.

Los catalizadores descritos en el presente documento (particularmente los catalizadores de óxido metálico) se estabilizan normalmente mediante tratamiento térmico antes del uso de tal manera que son estables en las condiciones ambientales a que se exponen cuando están en uso. El catalizador se estabiliza preferentemente mediante tratamiento térmico en nitrógeno o un entorno de nitrógeno/aire. En la técnica, esta etapa se denomina a menudo "calcínación". Muchos catalizadores comercialmente disponibles se han calcinado ya y, en una realización, la etapa de precloración del catalizador se lleva a cabo sobre un catalizador precalcinado.

Como alternativa, es relativamente sencillo incorporar una etapa de calcínación antes de la precloración del catalizador. Por ejemplo, los catalizadores (particularmente los catalizadores de óxidos metálicos) pueden tratarse térmicamente en una atmósfera adecuada incluyendo una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera que tiene un nivel de oxígeno de entre aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % v/v en nitrógeno. Se podría utilizar de forma alternativa otros entornos oxidantes. Por ejemplo, los entornos que contienen agentes oxidantes adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, aquellos que contienen una fuente de nitrato, CrO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> o Cl<sub>2</sub> (por ejemplo,

aire). Cuando se usa, la etapa de precalcincación puede llevarse a cabo en las siguientes condiciones.

Tabla 1 - Calcincación del catalizador

	Velocidad espacial ( $\text{min}^{-1}$ )*	Tiempo	Temperatura
Típico	Aproximadamente 0,1-20	aproximadamente 30 min a aproximadamente 24 horas	aproximadamente 200-600 °C
Preferido	aproximadamente 0,5-10	aproximadamente 1-12 horas	aproximadamente 300-500 °C
Más preferido	aproximadamente 1-8	aproximadamente 2-8 horas	aproximadamente 350-450 °C

\* basado en 10 ml de carga nominal de catalizador

- 5 En una realización, la etapa de precloración del catalizador se lleva a cabo en un catalizador previamente seco. De forma alternativa/adicional, es relativamente sencillo incorporar una etapa de secado al comienzo de la precloración del catalizador. Esto se puede llevar a cabo convenientemente en el reactor en el cual se va a llevar a cabo la reacción de deshidrocloración posterior. Esto se puede conseguir pasando un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) sobre el catalizador a temperatura elevada. Por ejemplo, el catalizador se puede secar con un gas inerte con las siguientes velocidades espaciales, tiempos y temperaturas de secado.

Tabla 2 - Secado del catalizador

	Velocidad espacial del gas inerte ( $\text{min}^{-1}$ )*	Tiempo de secado	Temperatura de secado
Típico	aproximadamente 0,1-20	aproximadamente 1-48 horas	aproximadamente 100-400 °C
Preferido	aproximadamente 0,5-10	aproximadamente 2-24 horas	aproximadamente 120-350 °C
Más preferido	aproximadamente 1-8	aproximadamente 3-20 horas	aproximadamente 150-300 °C

\* basado en 10 ml de carga nominal de catalizador

- 15 En una realización, la etapa de precloración del catalizador se lleva a cabo sobre un catalizador previamente fluorado. De forma alternativa/adicional, es relativamente sencillo incorporar una etapa de fluoración del catalizador, si se desea, como el inicio de la precloración del catalizador. Esto se puede llevar a cabo convenientemente en el reactor en el cual se va a llevar a cabo la reacción de deshidrocloración posterior. Esto se puede conseguir pasando un agente fluorante (por ejemplo, HF), opcionalmente en combinación con un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), sobre el catalizador a temperatura elevada. Por ejemplo, el catalizador (particularmente un catalizador de óxido metálico) puede fluorarse previamente (particularmente con HF) en las siguientes condiciones.

Tabla 3 - Prefluoración del catalizador

	Velocidad espacial del gas inerte (cuando se usa) ( $\text{min}^{-1}$ )*	Velocidad espacial del agente fluorante ( $\text{min}^{-1}$ )*	Tiempo de fluoración	Temperatura de fluoración
Típico	aproximadamente 0,1-20	aproximadamente 0,1-10	aproximadamente 1-48 horas	aproximadamente 200-550 °C
Preferido	aproximadamente 0,5-10	aproximadamente 0,2-5	aproximadamente 2-24 horas	aproximadamente 220-500 °C
Más preferido	aproximadamente 1-8	aproximadamente 0,3-3	aproximadamente 3-20 horas	aproximadamente 250-450 °C

\* basado en 10 ml de carga nominal de catalizador

- 25 La etapa de precloración se lleva a cabo normalmente pasando una corriente de gas que comprende el agente clorante sobre el catalizador a temperatura elevada. Esto se puede llevar a cabo convenientemente en el reactor en el cual se va a llevar a cabo la reacción de deshidrocloración posterior. La corriente de gas puede ser agente clorante sustancialmente puro (por ejemplo, HCl y/o Cl<sub>2</sub>). Como alternativa, sin embargo, el agente clorante puede pasarse sobre el catalizador en presencia de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), al menos inicialmente, para diluir el agente clorante. Por ejemplo, el catalizador (particularmente un catalizador de óxido metálico) puede clorarse previamente (particularmente con HCl) bajo las siguientes condiciones.

Tabla 4 - Precloración del catalizador

	Velocidad espacial del gas inerte (cuando se usa) ( $\text{min}^{-1}$ )*	Velocidad espacial del agente clorante ( $\text{min}^{-1}$ )*	Tiempo de cloración	Temperatura de cloración
Típico	aproximadamente 0,1-20	aproximadamente 0,1-5	aproximadamente 1-48 horas	aproximadamente 200-600 °C
Preferido	aproximadamente 0,5-10	aproximadamente 0,2-3	aproximadamente 2-24 horas	aproximadamente 220-500 °C
Más preferido	aproximadamente 1-8	aproximadamente 0,3-2	aproximadamente 4-20 horas	aproximadamente 250-450 °C

\* basado en 10 ml de carga nominal de catalizador

Secado del catalizador, la fluoración (cuando se usa) y la cloración pueden combinarse en un único procedimiento. Esto tiene la ventaja de la economía y simplicidad del proceso optimizando la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador en una única etapa. En dicho procedimiento, el catalizador se seca de acuerdo con las condiciones que se muestran en la tabla 2. Si el catalizador está fluorado, el agente fluorante (por ejemplo, HF) se hace fluir a continuación sobre el catalizador, a menudo al menos inicialmente además del flujo del gas inerte (por ejemplo, N<sub>2</sub>), de acuerdo con las condiciones que se muestran en la Tabla 3. El flujo del agente fluorante se detiene a continuación, y normalmente se usará a continuación un flujo de gas inerte para purgar el catalizador de cualquier agente fluorante residual. A continuación se hace fluir el agente clorante (por ejemplo, HCl) sobre el catalizador, a menudo al menos inicialmente además del flujo de gas inerte (por ejemplo, N<sub>2</sub>), de acuerdo con las condiciones que se muestran en la Tabla 4.

En el procedimiento anterior de cloración del catalizador, el flujo de gas inerte se desactiva normalmente tras un periodo definido después que se activa el flujo del agente clorante, por ejemplo aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 horas, preferentemente entre aproximadamente 30 minutos y a aproximadamente 20 horas, por ejemplo, entre aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas después que el flujo del agente clorante se activa. Como alternativa, una vez que se detecta el agente clorante en el gas de escape procedente de la cloración, el flujo de gas inerte puede inactivarse. Por lo general, se aumenta a continuación la temperatura del reactor (véanse los intervalos de temperatura en la Tabla 2 en comparación con la Tabla 3) para facilitar la cloración del catalizador. Opcionalmente, cuando se completa la precloración del catalizador, el flujo de agente clorante puede inactivarse y el flujo de gas inerte puede reiniciarse para purgar el catalizador de cualquier agente clorante residual.

Como es evidente, incluso cuando la cloración del catalizador no se combina con el secado del catalizador (y opcionalmente la fluoración del catalizador) en un único procedimiento, es decir, cuando se clora un catalizador previamente seco (y opcionalmente previamente fluorado), el agente clorante (por ejemplo HCl) puede diluirse con un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) durante la cloración del catalizador. Las cantidades comparativas de agente clorante y diluyente de gas inerte se encuentran normalmente en los intervalos definidos anteriormente en la Tabla 3.

Como alternativa o además de la precloración del catalizador, el proceso de deshidrocloración de la invención se puede llevar a cabo en presencia de HCl alimentado simultáneamente. Dicho de otra forma, durante la etapa de poner en contacto la corriente de reactivo que comprende el hidroclorofluoroalcano con el catalizador para deshidroclorar al menos una parte del hidroclorofluoroalcano, se puede alimentar una alimentación de HCl al reactor. El HCl puede alimentarse por separado al reactor y/o combinarse con el hidroclorofluoroalcano en la corriente de reactivo.

Para disipar cualquier duda, el HCl alimentado simultáneamente, cuando se usa, aumenta la cantidad de HCl presente en el reactor sobre y por encima de la presente en el reactor *in situ* procedente de la deshidrocloración del hidroclorofluoroalcano. De hecho, en una realización, al menos una parte del HCl producido por la deshidrocloración del hidroclorofluoroalcano se recircula en el reactor de deshidrocloración para formar al menos una parte de la alimentación simultánea de HCl.

En un aspecto, al menos una parte de la alimentación simultánea de HCl se origina a partir de una etapa de proceso anterior de fabricación del hidroclorofluoroalcano. Por lo general, el hidroclorofluoroalcano que forma parte de la corriente de reactivo en el proceso de la invención se prepara mediante fluoración de un (hidro)cloro(fluro)alcano o (hidro)cloro(fluro)alqueno, preferentemente un hidrocloro(fluro)alcano o hidrocloro(fluro)alqueno.

Por ejemplo, se pueden preparar HCFC-243fa y HCFC-244fa mediante fluoración de 1,1,1,3,3,-pentacloropropano (HCC-240fa) con HF de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Al menos una parte del HCl producido en la preparación del hidroclorofluoroalcano se puede usar en la alimentación simultánea del HCl en el proceso de la invención. Por lo tanto, en los ejemplos anteriores, al menos una parte del HCl producido en la preparación de HCFC-244fa se puede usar en la alimentación simultánea en el proceso de la invención para la deshidrocloración de HCFC-244fa a HFO-1234ze. Asimismo, al menos una parte del HCl producido en la preparación de HCFC-243fa se puede usar en una alimentación simultánea en el proceso de la invención para deshidroclorar HCFC-243fa a HCFO-1233zd.

Cuando se usa una alimentación simultánea de HCl, la cantidad de alimentación de HCl al reactor de deshidrocloración normalmente es hasta aproximadamente 50 % en moles, basándose en la cantidad combinada de hidroclorofluoroalcano y HCl. En una realización, La cantidad de alimentación de HCl alimentada al reactor de deshidrocloración es hasta aproximadamente 40 % en moles, preferentemente hasta aproximadamente 30 % en moles o aproximadamente 20 % en moles, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 % en moles, basándose en la cantidad combinada de hidroclorofluoroalcano y HCl. Preferentemente, la cantidad de alimentación de HCl al reactor de deshidrocloración es al menos aproximadamente 1 % o aproximadamente 2 %, por ejemplo al menos el 5 %,

basándose en la cantidad combinada de hidroclorofluoroalcano y HCl.

Sin quedar ligado a teoría alguna, Se cree que el uso de una alimentación simultánea de HCl, que aumenta la concentración de HCl en el reactor, mejora (i) la estabilidad y por tanto el tiempo de vida del catalizador, y/o (ii) la selectividad al producto de deshidrocloración del (hidro)(cloro)fluoroalqueno deseado. Lo último es particularmente sorprendente ya que se puede esperar un aumento en la concentración de HCl para retrasar la deshidrocloración, y, de forma correspondiente la selectividad al producto de deshidrocloración en comparación con el producto de deshidrofluoración.

Las condiciones preferidas exactas del proceso de la invención dependen de, por ejemplo, la naturaleza del reactivo y el producto y del catalizador que se está usando. Se incluye a continuación en el presente documento alguna guía acerca de las condiciones de reacción adecuadas y preferidas.

El proceso de deshidrocloración de la invención se lleva a cabo de forma típica de presión inferior a la atmosférica superior a la atmosférica, por ejemplo, de 10 kPa a 4.000 kPa (de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40 bares), tal como de 50 kPa a 2.000 kPa (de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 bares), preferentemente de 50 kPa a 1.000 kPa (de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 bares). Ventajosamente, la deshidrocloración se lleva a cabo de 100 kPa a 500 kPa (de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bares). Por lo general, el proceso de deshidrocloración de la invención se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 600 °C, tal como de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 500 °C, preferentemente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C. Ventajosamente, la deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 420 °C.

El proceso de la invención se puede llevar a cabo en la fase gaseosa o en la fase líquida. En general, se prefiere la fase gaseosa, especialmente cuando el catalizador comprende un óxido de metal.

El tiempo de contacto para la corriente de reactivo que comprende el hidroclorofluoroalcano y el catalizador se puede representar mediante la velocidad espacial (VE), que es el flujo volumétrico que entra en el reactor dividido por el volumen del reactor. Basándose en una carga nominal del catalizador de 10 ml, la VE típica es de aproximadamente 0,1 min<sup>-1</sup> a aproximadamente 10 min<sup>-1</sup>, preferentemente de aproximadamente 0,5 min<sup>-1</sup> a aproximadamente 7,5 min<sup>-1</sup>, más preferentemente de aproximadamente 1 min<sup>-1</sup> a aproximadamente 5 min<sup>-1</sup>.

El proceso de la invención se puede llevar a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como un mezclador estático, un reactor tanque agitado o un recipiente de desprendimiento líquido-vapor. El proceso se puede llevar a cabo por lotes, o de forma continua. Tanto el proceso por lotes como el proceso continuo se pueden llevar a cabo en la forma de "un solo recipiente", o usando dos o más zonas de reacción y/o recipientes de reacción discretos. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo de forma continua. Incluso en un proceso "continuo", sin embargo, el proceso necesitará interrumpirse periódicamente, por ejemplo, para el mantenimiento y/o la regeneración del catalizador.

La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, un catalizador de óxido de metal (por ejemplo, un catalizador basado en cromia) se puede regenerar periódicamente calentándolo al aire a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El aire se puede usar como mezcla con un gas inerte, tal como nitrógeno, o con el agente de cloración. Como alternativa, el catalizador (por ejemplo, un catalizador de óxido de metal) se puede regenerar continuamente mientras está en uso introduciendo un gas oxidante dentro del reactor, por ejemplo, oxígeno o cloro. Los anterior se denomina a partir de ahora en el presente documento como oxidación regenerativa y se utiliza de forma típica para regenerar un catalizador dopado para restaurar, al menos en parte, la actividad del catalizador.

En una realización, la oxidación regenerativa se lleva a cabo en presencia de un agente de fluoración (por ejemplo, HF) además del gas oxidante (por ejemplo, el aire). De forma típica, esto se realiza en las condiciones que se definen más adelante en el presente documento en lo que respecta a la prefluoración del catalizador (véase la Tabla 3, por ejemplo). Esto tiene el efecto de fluorar parcialmente el catalizador (por ejemplo, un catalizador de óxido de metal) además de restaurar la actividad del catalizador mediante oxidación. Lo anterior se denomina a partir de ahora en el presente documento como oxifluoración regenerativa.

Después de la regeneración con un gas oxidante, puede ser preferible reducir los catalizadores para eliminar las posibles especies de alto estado de oxidación que permanecen sobre o en el catalizador y el reactor. Esto se denomina a partir de ahora en el presente documento como reducción regenerativa. Dicha etapa de reducción regenerativa es preferible cuando el catalizador comprende un metal de valencia cero. La etapa de reducción regenerativa puede implicar tratamiento con, por ejemplo, hidrógeno en condiciones suficientes para alterar la reducción necesaria. Como alternativa, las especies de alto estado de oxidación se pueden convertir en especies de bajo estado de oxidación mediante recocido, es decir, calentar el catalizador hasta una temperatura a la cual las especies de alto estado de oxidación se descompongan. Por ejemplo, las especies de cromo (VI) se pueden convertir en especies de cromo (III) de esta forma.

También puede ser deseable continuar con la oxidación regenerativa y/o la reducción regenerativa para reclarar el catalizador (por ejemplo, un catalizador de óxido de metal). Las condiciones descritas anteriormente en el presente documento (véase la Tabla 4, por ejemplo) en lo que respecta a la etapa de precloración (i) del proceso de la invención son generalmente adecuadas para la cloración regenerativa. La cloración regenerativa se utiliza de forma típica para regenerar el catalizador (que puede ser parcialmente un fluoruro, por ejemplo en uso y/o mediante oxifluoración regenerativa) para restaurar la selectividad de la deshidrocloración deseada respecto a cualquier reacción de deshidrofluoración no deseada, y/o para aumentar la estabilidad del catalizador cuando está en uso.

En una realización, por ejemplo, cuando el catalizador del proceso de la invención comprende un óxido de metal, la regeneración del catalizador comprende tanto la oxidación regenerativa como la cloración regenerativa. En un aspecto, tal regeneración del catalizador se lleva a cabo con oxidación regenerativa y cloración regenerativa combinados en un procedimiento de oxiclорación regenerativa. Esto tiene la ventaja de la economía y simplicidad del proceso restaurando la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador en una única etapa.

La oxiclорación regenerativa se puede llevar a cabo calentando el catalizador en presencia de un gas que comprende un agente de oxidación y un agente de cloración. Por lo general, esta se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 550 °C, preferentemente de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C. El gas oxidante puede ser oxígeno o cloro, preferentemente oxígeno. El agente clorante puede ser cloro o HCl, preferentemente HCl. Sometido a los intervalos de temperatura anteriormente descritos, las condiciones anteriormente descritas (véase la Tabla 4, por ejemplo) en lo que respecta a la etapa de precloración del proceso de la invención son generalmente adecuadas para esta oxiclорación regenerativa, donde las velocidades espaciales del gas oxidante están comprendidas en el alcance de las velocidades espaciales descritas para el agente de cloración.

En otra realización, por ejemplo, cuando el catalizador para el proceso de la invención comprende un óxido de metal, la regeneración del catalizador comprende tanto la oxifluoración regenerativa como la cloración regenerativa.

La invención se ilustra en el siguiente ejemplo no limitante.

### 30 Ejemplo

Los aglomerados de Ni sinterizados se produjeron por reducción de NiF<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>. A continuación, el catalizador se cargó en un reactor y se volvió a reducir en el reactor con H<sub>2</sub> antes de comenzar el flujo 244bb sobre los aglomerados, condiciones:

- Temp. = 400 °C
- Caudal de 244bb = 5 ml/min
- Reactor = acero inoxidable recubierto de vidrio con lana de vidrio y soporte de varillas
- 1,2 g de aglomerados de Ni sinterizados

Inicialmente, la conversión de 244bb era baja. La alimentación de 244bb se interrumpió y, después se redujeron los aglomerados con H<sub>2</sub> por segunda vez. La conversión aumentó temporalmente hasta a aproximadamente un 14 %, pero la reacción no fue muy selectiva para dar 1234yf, y la conversión de 244bb se redujo significativamente en menos de 3 horas. La alimentación de 244bb se interrumpió y después se trataron los aglomerados con HCl (50 % en N<sub>2</sub> durante 2,5 horas a 400 °C), esto aumentó la conversión de 244bb hasta el 17 % y la reacción fue muy selectiva para dar 1234yf. Además, una conversión relativamente elevada de 244bb y la selectividad de 1234yf se mantuvieron durante aproximadamente 4 horas. Los resultados se resumen a continuación.

Datos/detalles de los experimentos	Tiempo/h	% Conversión de 244bb	% Selectividad de 1234yf	% Selectividad de 1233xf
Después de la primera reducción	0,5	2,56	69,92	20,20
	3 días	0,13	49,20	42,34
Después de la segunda reducción	0,5	13,85	38,21	38,84
	3,0	0,48	65,95	34,05
Después del tratamiento con HCl	1	17,08	98,17	1,05
	4	15,62	98,57	0,86

Los resultados muestran el efecto beneficioso sorprendente sobre la conversión y, particularmente, la selectividad,

para la deshidrocloración de 244bb para dar 1234yf realizando la cloración del catalizador antes de ponerlo en contacto con la corriente del reactivo 244bb.

También se tienen en cuenta los siguientes párrafos enumerados de la descripción.

- 5
1. Un proceso para la preparación de un (hidro)(cloro)fluoroalqueno, comprendiendo el proceso poner en contacto una corriente de reactivo que comprende un hidroclorofluoroalcano con un catalizador en un reactor para deshidroclorar al menos una parte del hidroclorofluoroalcano para producir una corriente de producto que comprende el (hidro)(cloro)fluoroalqueno y cloruro de hidrógeno (HCl), en donde el catalizador se selecciona de catalizadores de óxidos metálicos, catalizadores de haluros metálicos, catalizadores metálicos de valencia cero, catalizadores basados en carbono y mezclas de los mismos, y en donde:
- 10
- (i) el catalizador se clora antes de poner en contacto el mismo con la corriente de reactivo que comprende el hidroclorofluoroalcano; y/o
- 15
- (ii) la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en presencia de una alimentación simultánea de HCl.
2. Un proceso de acuerdo con el párrafo 1, en donde, en la etapa (i), el catalizador se clora con un agente de cloración que comprende cloruro de hidrógeno (HCl), cloro (Cl<sub>2</sub>) o una mezcla de los mismos.
- 20
3. Un proceso de acuerdo con el párrafo 1 o 2, en donde la etapa (i) comprende la puesta en contacto del catalizador con un agente de cloración a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 600 °C.
- 25
4. Un proceso de acuerdo con el párrafo 3, en donde el catalizador se pone en contacto con una corriente de fluido del agente de cloración que tiene una velocidad espacial de 0,1 min<sup>-1</sup> a aproximadamente 3 min<sup>-1</sup> durante aproximadamente 1 hora a aproximadamente 48 horas.
- 30
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos 2 a 4, en donde el agente de cloración se diluye por la presencia de un gas inerte, preferentemente en donde el gas inerte es nitrógeno.
- 35
6. Un proceso acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde la etapa (i) se combina con una etapa de secado del catalizador en un único procedimiento.
7. Un proceso acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde, en la etapa (ii), la cantidad de HCl alimentado al reactor es hasta el 50 % en moles basado en la cantidad combinada de hidroclorofluoroalcano y HCl alimentados al reactor.
- 40
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde la cantidad de HCl alimentado al reactor es al menos el 1 % en moles basado en la cantidad combinada de hidroclorofluoroalcano y HCl alimentados al reactor.
- 45
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde al menos una parte del HCl de la corriente de producto se recicla hacia el reactor para constituir al menos una parte de la alimentación simultánea de HCl.
- 50
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde al menos una parte de la alimentación simultánea de HCl se origina a partir de una etapa de proceso anterior de fabricación del hidroclorofluoroalcano.
- 55
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde el (hidro)(cloro)fluoroalqueno es un (hidro)(cloro)fluoroalqueno C<sub>3-7</sub> y el hidroclorofluoroalcano es un hidroclorofluoroalcano C<sub>3-7</sub>.
12. Un proceso de acuerdo con el párrafo 11, en donde el (hidro)(cloro)fluoroalqueno C<sub>3-7</sub> es un (hidro)(cloro)fluoropropeno y el hidroclorofluoroalcano C<sub>3-7</sub> es un hidroclorofluoropropano.
- 60
13. Un proceso de acuerdo con el párrafo 12, en donde el (hidro)(cloro)fluoropropeno es un hidroclorofluoropropeno seleccionado de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (CF<sub>3</sub>CH=CHCl, HCFO-1233zd) y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (CF<sub>3</sub>CHCl=CH<sub>2</sub>, HCFO-1233xf).
- 65
14. Un proceso de acuerdo con el párrafo 13, para la preparación de HCFO-1233zd y en donde el hidroclorofluoropropano es 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, HCFC-243fa).
15. Un proceso de acuerdo con el párrafo 13, para la preparación de HCFO-1233xf y en donde el hidroclorofluoropropano es 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>Cl, HCFC-243db).
16. Un proceso de acuerdo con el párrafo 12, en donde el (hidro)(cloro)fluoropropeno es un hidrofluoropropeno

seleccionado de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ , HFO-1234ze) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ , HFO-1234yf).

5 17. Un proceso de acuerdo con el párrafo 16, para la preparación de HFO-1234yf y en donde el hidroc fluoropropano es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb).

18. Un proceso de acuerdo con el párrafo 16, para la preparación de HFO-1234ze y en donde el hidroc fluoropropano es 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa).

10 19. Un proceso acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde el catalizador comprende un óxido metálico y en donde el metal se selecciona de Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Sc, Al, 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.

15 20. Un proceso de acuerdo con el párrafo 19, en donde el óxido metálico comprende uno o más de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  o  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

21. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde el catalizador comprende un catalizador de cinc/cromia.

20 22. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde la deshidrocloración se lleva a cabo a una presión de 10 a 4.000 kPa (de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 40 bares), preferentemente de 100 a 500 kPa (de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 bares).

25 23. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde la deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 600 °C, preferentemente de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 420 °C.

30 24. Un proceso de acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde la corriente de reactivo que comprende un hidroc fluorooalcano que se pone en contacto con el catalizador tiene una velocidad espacial de aproximadamente  $0,1 \text{ min}^{-1}$  a aproximadamente  $10 \text{ min}^{-1}$ .

35 25. Un proceso acuerdo con cualquiera de los párrafos anteriores, en donde el proceso es continuo y en donde el catalizador se regenera periódicamente mediante uno o más de oxidación regenerativa, oxifluoración regenerativa, reducción regenerativa o cloración regenerativa.

26. Un proceso de acuerdo con el párrafo 25, en donde el catalizador se regenera mediante (i) oxidación regenerativa o (ii) oxifluoración regenerativa y, después, (iii) cloración regenerativa.

40 27. Un proceso de acuerdo con el párrafo 26, en donde el catalizador se regenera mediante oxiclорación regenerativa.

28. Cualquier proceso novedoso descrito en general en el presente documento.

45 La presente materia de la invención se define en las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$ , comprendiendo el proceso poner en contacto una corriente de reactivo que comprende un hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$  con un catalizador en un reactor para deshidroclorar al menos una parte del hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$  para producir una corriente de producto que comprende el (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$  y cloruro de hidrógeno (HCl), en donde el catalizador se selecciona de catalizadores de óxidos metálicos, catalizadores de haluros metálicos, catalizadores metálicos de valencia cero, catalizadores a base de carbono y mezclas de los mismos, en donde:
- 5 (i) el catalizador se clora antes de la puesta en contacto del mismo con la corriente de reactivo que comprende el hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$ ; y/o
- 10 (ii) la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en presencia de una alimentación simultánea de HCl;
- y en donde el catalizador se regenera periódicamente mediante oxidación regenerativa u oxifluoración regenerativa y, después, cloración regenerativa.
- 15
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa (i), el catalizador se clora con un agente de cloración que comprende cloruro de hidrógeno (HCl), cloro ( $Cl_2$ ) o una mezcla de los mismos, opcionalmente a una temperatura de 200 °C a 600 °C, opcionalmente en donde el catalizador se pone en contacto con una corriente de fluido del agente de cloración que tiene una velocidad espacial de 0,1  $min^{-1}$  a 3  $min^{-1}$  durante 1 hora a 48 horas, opcionalmente en donde el agente de cloración se diluye mediante la presencia de un gas inerte, preferentemente en donde el gas inerte es nitrógeno.
- 20
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (i) se combina con una etapa de secado del catalizador en un único procedimiento.
- 25
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en la etapa (ii), la cantidad de HCl alimentado al reactor es hasta el 50 % en moles basado en la cantidad combinada de hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$  y HCl alimentados al reactor y/o en donde la cantidad de HCl alimentado al reactor es al menos el 1 % en moles basado en la cantidad combinada de hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$  y HCl alimentados al reactor.
- 30
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una parte del HCl en la corriente de producto se recicla hacia el reactor para constituir al menos una parte de la alimentación simultánea de HCl y/o en donde al menos una parte de la alimentación simultánea de HCl se origina a partir de una etapa de proceso anterior de fabricación del hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$ .
- 35
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el (hidro)(cloro)fluoroalqueno  $C_{3-7}$  es un (hidro)(cloro)fluoropropeno y el hidroclofluoroalcano  $C_{3-7}$  es un hidroclofluoropropano.
- 40
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el (hidro)(cloro)fluoropropeno es un hidroclofluoropropeno seleccionado de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ( $CF_3CH=CHCl$ , HCFO-1233zd) y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno ( $CF_3CHCl=CH_2$ , HCFO-1233xf).
- 45
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, para la preparación de HCFO-1233zd y en donde el hidroclofluoropropano es 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano ( $CF_3CH_2CHCl_2$ , HCFC-243fa); o un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, para la preparación de HCFO-1233xf y en donde el hidroclofluoropropano es 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano ( $CF_3CHClCH_2Cl$ , HCFC-243db).
- 50
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el (hidro)(cloro)fluoropropeno es un hidrofluoropropeno seleccionado de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $CF_3CH=CHF$ , HFO-1234ze) y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ( $CF_3CF=CH_2$ , HFO-1234yf).
- 55
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, para la preparación de HFO-1234yf y en donde el hidroclofluoropropano es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb); o un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, para la preparación de HFO-1234ze y en donde el hidroclofluoropropano es 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa).
- 60
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador comprende un óxido metálico y en donde el metal se selecciona de Li, Na, K, Ca, Mg, Cs, Sc, Al, 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, opcionalmente en donde el óxido metálico comprende uno o más de  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , CaO, MgO o  $Cs_2O$ , preferentemente en donde el catalizador comprende un catalizador de cinc/cromia.
- 65
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la deshidrocloración se lleva a cabo a una presión de 10 a 4.000 kPa (de 0,1 a 40 bares), preferentemente de 100 a 500 kPa (de 1 a 5 bares); opcionalmente en donde la deshidrocloración se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 600 °C,

preferentemente de 180 °C a 420 °C.

- 5 13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente de reactivo que comprende el hidroc fluoruroalcano  $C_{3-7}$  que se pone en contacto con el catalizador tiene una velocidad espacial de 0,1  $\text{min}^{-1}$  a 10  $\text{min}^{-1}$ .
14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador se regenera mediante oxiclora ción regenerativa.
- 10 15. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se lleva a cabo en la fase gaseosa.