

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 347**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/266** (2006.01)

**C07C 17/269** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2006 E 06836872 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1943204**

54 Título: **Método para producir compuestos orgánicos fluorados**

30 Prioridad:

**03.11.2005 US 733379 P**

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

**18.04.2013**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
101 Columbia Road  
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**MUKHOPADHYAY, SUDIP;  
NAIR, HARIDASAN;  
TUNG, HSUEH SUNG;  
VAN DER PUY, MICHAEL;  
JOHNSON, ROBERT y  
MERKEL, DANIEL, C.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 401 347 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**

Método para producir compuestos orgánicos fluorados

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

(1) Campo de la invención:

5 Esta invención se refiere a nuevos métodos para preparar compuestos orgánicos fluorados, y más particularmente a métodos para producir olefinas fluoradas.

(2) Descripción de la técnica relacionada:

10 Los hidrofluorocarbonos (HFC), en particular hidrofluoroalquenos tales como tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf) y 1,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234ze)) se han descrito como refrigerantes eficaces, extintores de incendios, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de partículas, fluidos portadores, agentes abrasivos pulidores, agentes secantes de desplazamiento y fluidos de trabajo de ciclos de trabajo. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFCs) e hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), los cuales dañan potencialmente la capa de ozono terrestre, los HFCs no contienen cloro, y de este modo no plantean  
15 ninguna amenaza a la capa de ozono.

Se conocen varios métodos para preparar hidrofluoroalcanos. Por ejemplo, la patente U.S. nº 4.900.874 (Ihara et al.) describe un método para obtener olefinas que contienen flúor poniendo en contacto hidrógeno gaseoso con alcoholes fluorados. Aunque esto parece que es un procedimiento de rendimiento relativamente elevado, para la producción a escala comercial la manipulación de hidrógeno gaseoso a temperatura elevada plantea cuestiones difíciles relacionadas con la seguridad. También, el coste para producir hidrógeno gaseoso, tal como la construcción de una planta de hidrógeno en el sitio, puede ser prohibitivo en muchas situaciones.  
20

La patente U.S. nº 2.931.840 (Marquis) describe un método para obtener olefinas que contienen flúor mediante pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este procedimiento es un procedimiento con un rendimiento relativamente bajo, y un porcentaje relativamente grande del material de partida orgánico se convierte en este procedimiento en subproductos indeseados y/o relativamente no importantes, incluyendo una cantidad considerable de negro de humo. El negro de humo no sólo es indeseado, sino que tiende a desactivar el catalizador usado en el procedimiento.  
25

Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre. Véase Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997). También, la patente nº 5.162.594 (Krespan) describe un procedimiento en el que se hace reaccionar tetrafluoroetileno con otro etileno fluorado en fase líquida para producir un producto polifluoroolefínico.  
30

En la patente U.S. nº 5.545.777, se han descrito reacciones catalizadas de reducción de hidrógeno para la preparación de hidrocarburos de C3 fluorados. La patente describe la reacción como aquella en la que un compuesto de fórmula (1)  
35



se convierte mediante reducción catalizada de hidrógeno en un compuesto de fórmula (2)



40 en las que a, b, c, x y y z son números enteros que satisfacen las siguientes condiciones:  $a \geq 0$ ,  $b \geq 1$ ,  $c \geq 2$ ,  $x \geq 1$ ,  $y \geq 1$ ,  $z \geq 0$ ,  $a + b + c = 8$ ,  $x = y + z$ ,  $b - y \geq 0$ ,  $y + c - z \geq 2$ . Puesto que las reacciones descritas en esta patente requieren un producto de reacción en el que  $a + b + c = 8$  y que  $x = y + z$ , el producto de reacción descrito no incluye olefinas de C3, que, como se ha mencionado anteriormente, se ha encontrado que son deseables para uso en muchas aplicaciones importantes.

45 A pesar de las enseñanzas anteriores, se aprecia una necesidad continua de métodos para preparar eficientemente ciertos hidrofluorocarbonos, particularmente olefinas halogenadas tales como los propenos fluorados, incluyendo HFO-1234yf.

**SUMARIO DE LA INVENCION**

Se ha desarrollado un método para producir HFO-1234yf, que comprende poner en contacto  $CF_3Cl$  con  $CH_3CF_2Cl$ , en el que la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de metal.

50 En realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto transcurre en condiciones eficaces para convertir preferiblemente al menos 50%, más preferiblemente al menos 70%, e incluso más preferiblemente al menos 90%, del  $CH_3CF_2Cl$ . También se prefiere generalmente que dicha etapa de conversión produzca un producto de reacción

que tenga al menos una selectividad del 20%, más preferiblemente una selectividad de al menos 40%, e incluso más preferiblemente una selectividad de al menos 70% por olefinas de C2-C6 polifluoradas, más preferiblemente propenos polifluorados, e incluso más preferiblemente tetrafluoropropenos. En realizaciones muy preferidas, dicha etapa de conversión produce un producto de reacción que tiene al menos alrededor de 20% de selectividad, más preferiblemente al menos alrededor de 40% de selectividad, e incluso más preferiblemente al menos alrededor de 70% de selectividad por HFO-1234yf.

En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de conversión comprende hacer reaccionar  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  con  $\text{CF}_3\text{Cl}$  en fase gaseosa, en fase líquida, o una combinación de estas.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

Un aspecto beneficioso de la forma preferida de la presente invención es que permite la producción de fluoroolefinas deseables, preferiblemente fluoroolefinas de C3, y en particular HFO-1234yf, usando reacciones con una conversión relativamente elevada y una selectividad elevada. Además, las realizaciones preferidas de los presentes métodos proporcionan reacciones con un rendimiento relativamente elevado, y que son capaces de obtener una vida catalítica relativamente prolongada.

Además, el presente método permite la producción de las fluoroolefinas deseables a partir de materiales de partida relativamente atractivos, que son relativamente fáciles de manipular, y/o están por lo general fácilmente disponibles en cantidades comerciales, y/o se pueden producir fácilmente a partir de otros materiales fácilmente disponibles.

En realizaciones preferidas, la relación en moles  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}:\text{CF}_3\text{Cl}$  de la alimentación o alimentaciones al reactor son de 1:1 a 4:1, e incluso más preferiblemente de 1,5:1 a 2,5:1. En muchas realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto tiene lugar en una única vasija, y se considera que es una reacción de una sola etapa. Se ha descubierto sorprendentemente que, en muchas realizaciones, es muy preferida la presencia de aire, u otro material que contiene oxígeno, en la alimentación al reactor. Sin estar necesariamente atados por ninguna teoría particular de operación, se cree que se logra ventaja en tales realizaciones debido a que el carbón se deposita perjudicialmente sobre la superficie del catalizador en ausencia de aire o sus componentes principales. Sin pretender estar atados o limitados por ninguna teoría particular de operación, se cree que, en ciertas realizaciones, la reacción transcurre vía la formación de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$  (HFC-245cb), que se deshidrofluora rápidamente o de forma sustancialmente instantánea a HFO-1234yf en las condiciones de reacción preferidas de la presente invención. Otro aspecto de esta teoría no limitante es que el mecanismo de esta realización de la presente invención se entiende y se cree que es que la reacción se inicia mediante la escisión heterolítica de los enlaces C-Cl en clorodifluoroetano (HCFC-142b) y compuestos similares, tales como clorotrifluorometano (CFC-13).

En otras realizaciones, se prefiere que la etapa de puesta en contacto comprenda el acoplamiento oxidativo de los materiales de partida. El producto de reacción incluye, preferiblemente con rendimiento elevado y selectividad elevada, tetrafluoropropeno o tetrafluoropropenos, y en particular HFO-1234yf. Al igual que con las realizaciones particulares mencionadas anteriormente, es deseable y muy preferido en ciertas situaciones incluir aire o sus componentes principales en la corriente de alimentación al reactor a fin de potenciar la vida y eficacia del catalizador.

Generalmente se prefiere que esta etapa de reacción se lleve a cabo en fase gaseosa, o en algunas realizaciones posiblemente una combinación de fases líquida/gaseosa, y se contempla además que la reacción se puede llevar a cabo de forma discontinua, continua, o una combinación de estas.

De este modo, se contempla que las etapas preferidas de puesta en contacto se realicen usando una amplia variedad de parámetros del procedimiento y condiciones del procedimiento a la vista de las enseñanzas globales contenidas aquí. Sin embargo, se prefiere que, en ciertas realizaciones, la etapa de puesta en contacto incluya una etapa de reacción que comprende una reacción en fase gaseosa en presencia de un catalizador a base de metal, que puede estar soportado sobre carbón o no soportado, y más preferiblemente un catalizador a base de níquel (tal como una malla de níquel) y/o un catalizador a base de paladio, incluyendo catalizadores de paladio sobre carbón. Se contempla, aunque actualmente no se prefiere necesariamente, que se puedan usar según la presente invención otros catalizadores, tales como catalizadores a base de antimonio (incluyendo  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ , y  $\text{SbCl}_3$  o  $\text{SbCl}_5$  parcialmente fluorado), catalizador a base de aluminio (tal como  $\text{AlCl}_3$ ), catalizador a base de hierro (tal como  $\text{FeCl}_3$ ), incluyendo tales catalizadores sobre un soporte de carbón u otro soporte apropiado. Se espera que se puedan usar muchos otros catalizadores, dependiendo de los requisitos de las realizaciones particulares, y por supuesto se pueden usar en combinación dos o más de cualquiera de estos catalizadores, u otros catalizadores no nombrados aquí.

La reacción de adición en fase gaseosa se puede realizar, por ejemplo, introduciendo una forma gaseosa de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  y  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  en una vasija de reacción o reactor adecuado. Preferiblemente, la vasija comprende materiales que son resistentes a la corrosión, tales como forros de Hastelloy, Inconel, Monel y/o fluoropolímeros. Preferiblemente, la vasija contiene catalizador, por ejemplo un lecho catalítico fijo o fluido, empaquetado con un catalizador de adición adecuado, con medios adecuados para calentar y/o enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura de reacción deseada.

Aunque se contempla que se puede usar una amplia variedad de temperaturas y presiones de reacción, dependiendo de factores relevantes tales como el catalizador que se esté usando y el producto de reacción más deseado, generalmente se prefiere que al menos una porción de la etapa de reacción se lleve a cabo a una temperatura de reacción de 5°C a 1000°C, e incluso más preferiblemente de 400°C a 800°C, e incluso más preferiblemente de 450°C a 700°C para reactores que se mantienen preferiblemente a una presión de 7 a 10342 kPa (1 a 1500 psig), más preferiblemente de 7 a 345 kPa (1 psig a 50 psig), e incluso más preferiblemente de 7 a 69 kPa (1 a 10 psig).

En realizaciones preferidas, la conversión del compuesto  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  es preferiblemente al menos 15%, más preferiblemente al menos 40%, y la selectividad por los compuestos de tetrafluoropropeno es preferiblemente al menos 1%, más preferiblemente al menos 5%, e incluso más preferiblemente al menos 20%.

#### A. ETAPA DE PUESTA EN CONTACTO – FÓRMULA (II) COMPRENDE $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$

Se ha descubierto que  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$  se puede hacer reaccionar con  $\text{CF}_3\text{Cl}$  para sintetizar compuestos tetrafluorados, y en particular  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf). En ciertas realizaciones preferidas, la etapa de puesta en contacto incluye una reacción del tipo en la que se introduce un cierto caudal del  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ , tal como alrededor de 50 sccm de  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ , junto con un caudal del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , tal como alrededor de 20 sccm de  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , junto con un flujo de aire (por ejemplo, alrededor de 20 sccm), en una vasija de reacción, que puede incluir un precalentador que funciona a una temperatura relativamente elevada, por ejemplo de 400°C a 800°C (preferiblemente, en ciertas realizaciones, a alrededor de 450°C), que contiene la cantidad apropiada y tipo de catalizador según la presente invención (para caudales de gas de la cantidad mencionada en este párrafo, un lecho de alrededor de 50 cc de catalizador en un reactor de Monel de 25 mm (1 pulgada) a alrededor de 675°C). En ciertas realizaciones, las mezclas gaseosas de efluentes procedentes del reactor se pueden hacer pasar a través de una disolución acuosa al 20% de KOH para neutralizar cualquier HF formado durante la reacción hasta KF y  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

A continuación se describen ciertos métodos preferidos para la preparación del catalizador, y los catalizadores preparados según esta descripción se usaron y se citan en los experimentos descritos en los ejemplos que siguen.

##### Catalizador A

Se cargaron alrededor de 50 cc de malla de Ni en el reactor y después se redujo con 20 sccm de  $\text{H}_2$  a alrededor de 650°C durante alrededor de 6 horas. Este catalizador reducido previamente se usa preferiblemente en ciertas realizaciones de la reacción según la presente invención.

##### Catalizador B

Se usaron alrededor de 50 cc de malla de Ni como el catalizador sin pretratamiento con  $\text{H}_2$ .

##### Catalizador C

Se disolvieron de 1,5 g a 2,0 g de hexafluoroacetilacetato de Ni (II) hidratado en alrededor de 200 cc de metanol a alrededor de 55°C, y después 50 cc de carbón activado seco (cilindros de 3 mm; 1/8 pulgadas) se mezclaron gradualmente con la disolución del precursor. El metanol se evaporó lentamente a vacío a temperatura ambiente, y después se secó en un horno a vacío a alrededor de 100°C durante 10 horas.

La masa seca se cargó entonces en un reactor de Monel de 25 mm (1 pulgada), y después se redujo con 20 sccm de  $\text{H}_2$  a 550°C durante 6 horas y después 2 horas a 650°C. El catalizador se calcinó entonces finalmente bajo 20 sccm de  $\text{N}_2$  a 700°C durante alrededor de 1/2 hora.

##### Catalizador D

Se prepararon alrededor de 5 g de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  usando el método complejante de ácido cítrico. Se disolvieron cantidades estequiométricas de nitratos de níquel y de lantano en una disolución acuosa. Después de que se añadió un pequeño exceso de ácido cítrico, la disolución se evaporó agitando vigorosamente a alrededor de 70°C para generar un jarabe viscoso. A este jarabe se añadieron alrededor de 50 ml de metano y alrededor de 50 cc de carbón activado seco. El material resultante se secó entonces en un horno a alrededor de 180°C durante alrededor de 1 hora, seguido de las calcinaciones a 500°C durante 2 horas y después a alrededor de 900°C durante alrededor de 6 horas. El catalizador se redujo finalmente con alrededor de 25 sccm de  $\text{H}_2$  a alrededor de 750°C durante 8 horas.

##### Catalizador E

Se preparó Pd/C usando como precursor 3 g de acetilacetato de Pd (II), y después se usó el procedimiento usado para preparar el catalizador C.

Catalizador F

Se obtuvo BaO en polvo de Aldrich y se usó tras secar a alrededor de 450°C bajo alrededor de 20 sccm de N<sub>2</sub> durante alrededor de 12 horas.

Catalizador G

5 Se dispersaron 50 cc de BaO en polvo en un disolvente anhidro, y después se añadió a la mezcla una disolución coloidal de alrededor de 1,3 g de Ni en metanol. El disolvente se evaporó lentamente a vacío a temperatura ambiente, y después se secó en un horno a vacío a alrededor de 100°C durante 10 horas. La masa seca se cargó entonces en un reactor de Monel de 25 mm (1 pulgada), y después se secó a alrededor de 550°C durante 6 horas y después se calcinó a 20 sccm de N<sub>2</sub> a 700°C durante ½ hora.

Catalizador H

10 Se dispersaron alrededor de 50 cc de CaO en polvo en un disolvente anhidro, y después se añadió a la mezcla una disolución coloidal de alrededor de 1,3 g de Ni en metanol. El disolvente se evaporó lentamente a vacío a temperatura ambiente, y después se secó en un horno a vacío a 100°C durante 10 horas. La masa seca se cargó entonces en un reactor de Monel de 25 mm (1 pulgada), y después se secó a 550°C durante 6 horas y después se calcinó bajo alrededor de 20 sccm de N<sub>2</sub> a 700°C durante alrededor de ½ hora.

15 Catalizador I

20 Se dispersaron alrededor de 50 cc de MgO en polvo en un disolvente anhidro, y después se añadió a la mezcla una disolución coloidal de alrededor de 1,3 g de Ni en metanol. El disolvente se evaporó lentamente a vacío a alrededor de la temperatura ambiente, y después se secó en un horno a vacío a alrededor de 100°C durante alrededor de 10 horas. La masa seca se cargó entonces en un reactor de Monel de 25 mm (1 pulgada), y se secó a 550°C durante 6 horas y después se calcinó bajo 20 sccm de N<sub>2</sub> a 700°C durante alrededor de ½ hora.

**EJEMPLOS – SECCIÓN A**

25 La Tabla A1 más abajo muestra los resultados de los experimentos usando una primera combinación de agentes reaccionantes CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl y C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (ejemplo comparativo), y una segunda combinación de agentes reaccionantes que comprende CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl y CF<sub>3</sub>Cl en condiciones sustancialmente idénticas. La reacción entre CF<sub>3</sub>Cl y CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl dio alrededor de 16% en moles de CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> (HFO-1234yf) a un nivel de conversión de CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl de alrededor de 72%. Para reacciones en las que CF<sub>3</sub>Cl se sustituyó por C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, sólo se obtuvieron cantidades en trazas de HF-1234yf. También se aprendió que, en presencia de aire, CO<sub>2</sub> fue uno de los subproductos principales, mientras que el negro de humo fue uno de los subproductos principales en ausencia de aire o sus constituyentes principales.

Tabla A1

Efecto de diferentes materiales de partida sobre la tasa de producción de R1234yf <sup>a</sup>					
Reacción	T, °C	P, (psig) kPa	% en moles de conv.	% en moles de R1234yf	% en moles de subproductos
CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl + CF <sub>3</sub> Cl + Aire	675	(2,6) 17,9	72	16	CO <sub>2</sub> (20%); C (5%); R1132 (12%); R143a (8%); R1131 (12%); R134a (3%); R133a (2%); R22 (1%); R1130 (4%); R40 (5%); R1243 (1%); Desconocido (11%)
CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl + C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> + Aire *	675	(2,8) 19,3	57	1,5	CO <sub>2</sub> (42%); C (10%); R115a (15%); R114a (21%); R22 (2%); R1112a (1%); R113a (1%); R123a (2%), Desconocido (4,5%)

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl, 50 SCCM; CF<sub>3</sub>Cl, 20 SCCM; aire, 15 SCCM; Catalizador G; cantidad de catalizador, 50 cc; la conversión es la relación de moles de CFC convertido y moles de CFC tomados inicialmente x 100; % de 1234yf = moles de CFC convertidos en 1234yf/moles totales de CFC tomados inicialmente x 100

\* ejemplo comparativo

30

La Tabla A2 muestra el efecto de los parámetros del procedimiento, tales como temperatura de la reacción, presión, caudales, y composición de catalizadores en la reacción. Se obtuvo la conversión más elevada en el producto HFO-

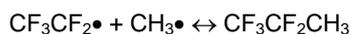
1234yf (esto es, alrededor de 16%) usando las condiciones dadas en la Tabla 2, Experimento 2, usando el Catalizador G.

Tabla A2. Reacción de CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>Cl y CF<sub>3</sub>Cl en presencia de aire y catalizador<sup>a</sup>

Experimento	T, °C	P, (psig) kPa	CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl, SCCM	CF <sub>3</sub> Cl, SCCM	Aire, SCCM	Cat.	Conv. de CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl, % en moles	Conv. en 1234yf, % en moles
1	600	(3) 21	50	20	15	G	57	7
2	675	(3) 21	50	20	15	G	72	16
3	700	(3) 21	50	20	15	G	83	12
4	675	(10) 69	50	20	15	G	73	14
5	675	(15) 103	50	20	15	G	75	12
6	675	(3) 21	30	20	15	G	62	9
7	675	(3) 21	70	20	15	G	53	16
8	675	(3) 21	50	20	15	G	68	16
9	675	(3) 21	50	40	15	G	63	16
10	675	(3) 21	50	20	5	G	53	9
11	675	(3) 21	50	20	40	A	57	3
12	675	(3) 21	50	20	15	B	49	1
13	675	(3) 21	50	20	15	C	80	9
14	675	(3) 21	50	20	15	D	83	11
15	675	(3) 21	50	20	15	E	57	0
16	675	(3) 21	50	20	15	F	68	6
17	675	(3) 21	50	20	15	H	58	8
18	675	(3) 21	50	20	15	I	84	12

<sup>a</sup>Catalizador A es malla de Ni reducida; B es malla de Ni; C es Ni/C; D es La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>; E es Pd/C; F es BaO; G es Ni/BaO; H es Ni/CaO; I es Ni/MgO

5 Sin pretender estar atados por ninguna teoría particular, se cree que el mecanismo de reacción es como sigue:



10

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFO-1234yf), comprendiendo el procedimiento poner en contacto  $\text{CF}_3\text{Cl}$  con  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ , llevándose a cabo dicha etapa de puesta en contacto en presencia de un catalizador a base de metal.
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar de  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}:\text{CF}_3\text{Cl}$  está en el intervalo de 1:1 a 4:1.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la relación molar de  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}:\text{CF}_3\text{Cl}$  está en el intervalo de 1,5:1 a 2,5:1.
- 10 4. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el catalizador a base de metal se selecciona de catalizadores a base de níquel, catalizadores a base de paladio, catalizadores a base de antimonio, catalizadores a base de aluminio y catalizadores a base de hierro.
5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que dicha etapa de puesta en contacto es eficaz para convertir al menos 50% de dicho  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ .
- 15 6. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que dicha etapa de puesta en contacto es eficaz para convertir al menos 90% de dicho  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl}$ .
7. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que dicha etapa de puesta en contacto es eficaz para producir un producto de reacción que tiene al menos 20% de selectividad por HFO-1234yf.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicha etapa de puesta en contacto es eficaz para producir un producto de reacción que tiene al menos 70% de selectividad por uno o más tetrafluoropropenos.
- 20 9. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que dicha etapa de puesta en contacto es eficaz para proporcionar un producto de reacción que tiene al menos 70% de selectividad por HFO-1234yf.
10. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, que se lleva a cabo en fase gaseosa.