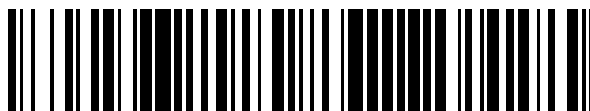


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 447 037**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/354** (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: **05.09.2007 E 07837712 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2066605**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

**05.09.2006 US 842585 P**

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

**11.03.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 447 037 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

### Información de antecedentes

Campo de la exposición

- 5 Esta exposición se refiere, de manera general, a procedimientos para la producción de olefinas fluoradas.

Descripción de la técnica relacionada

10 La industria de la refrigeración ha estado trabajando durante las décadas pasadas recientes para encontrar refrigerantes de sustitución para los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC) que disminuyen la capa de ozono y que están siendo eliminados gradualmente como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes a base de hidrofluorocarbonos (HFC). Los nuevos refrigerantes HFC, entre los cuales el más ampliamente usado en la actualidad es el HFC-134a, tienen un potencial de disminución de la capa de ozono cero y, en consecuencia, no están afectados por el abandono paulatino normativo resultado del Protocolo de Montreal.

15 Además de las preocupaciones relacionadas con la disminución de la capa de ozono, otra preocupación relacionada con el medio ambiente es el calentamiento global. Así, hay una necesidad de composiciones que tengan no solo bajos potenciales de disminución de la capa de ozono, sino también bajos potenciales de calentamiento global. Ciertas hidrofluoroolefinas consiguen ambos objetivos. En consecuencia, son necesarios procesos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluorolefinas que no contengan cloro y también que tengan potenciales de calentamiento global más bajos que los productos de refrigeración comerciales actuales. El HCF-1234yf es una hidrofluoroolefina tal.

### Resumen

25 Se describe un proceso para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  que comprende las etapas de: (a) añadir hidrógeno y  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación; (b) hacer reaccionar dicho  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  y (c) deshidrofluorar el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  en fase de vapor sobre un catalizador escogido en el grupo que consiste en: fluoruro de aluminio, gamma-alúmina, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio, metales 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 al ácido, carbón activo, materiales carbonáceos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono, para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ . Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal escogido en 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.

35 También se describe un proceso para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  que comprende las etapas de: (a) añadir hidrógeno y  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación; (b) hacer reaccionar dicho  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  y (c) deshidrofluorar el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  en fase de vapor sobre un catalizador escogido en el grupo que consiste en: fluoruro de aluminio, gamma-alúmina, 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 al ácido, carbón activo, materiales carbonáceos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono, para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ .

40 También se describe un proceso para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  que comprende las etapas de: (a) añadir hidrógeno y  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación; (b) hacer reaccionar dicho  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  y (c) deshidrofluorar el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  mediante reacción con una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso y no alcohólico y en presencia de un catalizador de transferencia de fases.

La descripción general precedente y la descripción detallada siguiente son a título de ejemplo y de explicación solamente y no restringen la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

### Descripción detallada

50 Se han descrito antes muchos aspectos y realizaciones y se presentan meramente a título de ejemplo y no son limitadoras.

Otras características y ventajas de una cualquiera de las realizaciones o de varias resultarán claras a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

Antes de abordar los detalles de las realizaciones que se describen a continuación, se definen o clarifican algunos términos.

5 Según se usa en esta invención, la disolución acuosa básica es un líquido (ya sea una disolución, una dispersión, una emulsión o una suspensión o similares) que es principalmente un líquido acuoso que tiene un pH por encima de 7. En algunas realizaciones, la disolución acuosa básica tiene un pH por encima de 8. En algunas realizaciones, la disolución acuosa básica tiene un pH por encima de 10. En algunas realizaciones, la disolución acuosa básica tiene un pH entre 10 y 13. En algunas realizaciones, la disolución acuosa básica contiene pequeñas cantidades de líquidos orgánicos que pueden ser miscibles o inmiscibles con agua. En algunas realizaciones, el medio líquido de la disolución acuosa básica es al menos agua en un 90 %. En una realización, el agua es agua del grifo; en otras realizaciones, el agua es agua destilada o desionizada.

La base de la disolución básica acuosa se escoge en el grupo que consiste en: hidróxidos, óxidos, carbonatos o fosfatos de metales alcalinos, alcalinotérreos y sus mezclas. En una realización, entre las bases que se pueden usar se incluyen: hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio o sus mezclas.

15 En ciertas realizaciones, el disolvente no acuoso y no alcohólico se escoge en el grupo que consiste en: nitrilos de arilo y alquilo; éteres de alquilo y arilo; amidas, cetonas, sulfóxidos, ésteres de fosfato y sus mezclas.

Según se usa en este documento, el término catalizador de transferencia de fase se refiere a una sustancia que facilita la transferencia de compuestos iónicos a una fase orgánica desde una fase acuosa o desde una fase sólida. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes diferentes e incompatibles. Si bien diversos catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes formas, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención, siempre y cuando el catalizador de transferencia de fase facilite la reacción de deshidrofluoración.

El catalizador de transferencia de fase se escoge en el grupo que consiste en: éteres corona, sales onio (amonio, fosfonio, oxonio etc), criptandos, polialquilenglicoles y sus mezclas.

25 Según se usa en este documento, el término criptando designa cualquier elemento de una familia de ligandos multidentados bi o policíclicos para diversos cationes.

Según se utilizan en este documento, se pretende que los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene”, o cualquier otra variante de ellos, cubra una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo o equipo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos no expresamente listados o inherentes a tales proceso, método, artículo o equipo o aparato. Además, a menos que se establezca expresamente lo contrario, “o” se refiere a un “o” incluyente y no a un “o” excluyente”. Por ejemplo, una condición A o B se satisface en una de las siguientes situaciones: A es verdad (o está presente) y B es falso (o no está presente); A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente) y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

35 Asimismo, se emplea el término “un o uno” o “una” para describir elementos y componentes que se describen en este documento. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general al alcance de la invención. La descripción debería leerse de tal forma que incluya uno o al menos uno y el singular incluye también el plural a menos que sea obvio que se pretende decir otra cosa.

Los números de grupo (de los elementos químicos) correspondientes a las columnas dentro de la tabla periódica de los elementos utilizan la convención “Nueva Notación” (“New Notation”) como se ve en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, edición 81 (2000-2001).

A menos que se definan de otra forma, todos los términos científicos y técnicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que el empleado y comprendido habitualmente por cualquier persona con un conocimiento normal de la técnica a la cual pertenece la invención. Aunque se pueden usar métodos o materiales similares o equivalentes a los descritos en este documento en la práctica o en los ensayos de realizaciones de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. En caso de conflicto, la presente especificación, incluyendo sus definiciones, será la de control. Además, los materiales, los métodos y los ejemplos son solo a título de ejemplo y no tienen carácter limitador.

En la etapa (a) del procedimiento de la invención, se añaden hidrógeno (H<sub>2</sub>) y CF<sub>3</sub>CF=CHF (HFC-1225ze) a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación. El HFC-1225ze puede existir en dos configuraciones isoméricas, E o Z. Según se usa en este documento, el término HFC-1225ze se refiere a los isómeros E-HFC-1225ze (número de registro CAS 5595-10-8) o Z-HFC-1225ze (número de registro CAS 5528-43-8), así como a cualquier combinación o mezcla de tales isómeros. El HFC-1225ze se puede preparar mediante deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) o por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HFC-236cb), como se describe en el documento de la solicitud de patente de Estados Unidos número 11/264.183 y en el documento de la patente de Estados Unidos 6.369.284.

En una realización, los recipientes de reacción para la etapa (a) incluyen reactores tubulares calentados adecuados para llevar a cabo reacciones en fase de vapor. Es posible un cierto número de configuraciones del reactor, incluyendo orientaciones vertical u horizontal del reactor y diferentes modos de poner en contacto el material o materiales de partida con el catalizador de hidrogenación.

- 5 En la etapa (b) del procedimiento de la invención, en la reacción de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con el hidrógeno se emplea un catalizador de hidrogenación. En una realización, el catalizador de hidrogenación contiene un metal (por ejemplo, un metal del grupo VIII o renio). En una realización el metal está soportado (por ejemplo, Pd soportado sobre alúmina, fluoruro de aluminio o carbono). En otra realización, el metal no está soportado (por ejemplo níquel Raney). En una realización, el catalizador es un metal soportado sobre carbono. En otra realización el catalizador es Pd sobre carbono. En una realización, el soporte de carbono se lava con ácido antes de depositar el metal sobre él. Se describen procedimientos para preparar un catalizador de metales del grupo VIII o renio sobre un soporte de carbono lavado con ácido en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.136.113.

- 15 En una realización, el contacto del  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con el hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 300 °C. En otra realización, el contacto del  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con el hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación se lleva a cabo adecuadamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 200 °C. En una realización, el tiempo de contacto es de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 segundos. En otra realización, el tiempo de contacto es de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 segundos.

- 20 En una realización, la proporción molar de hidrógeno a  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  está comprendida típicamente en el intervalo de 1:1 a 50:1. En otra realización, la proporción molar de hidrógeno a  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  es de 1,5:1 a 25:1. Todavía en otra realización, la proporción molar de hidrógeno a  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  es de 2:1 a 10:1. En una realización, el hidrógeno se puede alimentar en estado puro. En otra realización, el hidrógeno se puede alimentar diluido con gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, helio o argón).

- 25 El producto de la reacción de  $\text{H}_2$  con  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  es, principalmente,  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ . En alguna realización, entre los subproductos que están presentes se incluye  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$  (HFC-254eb).

En una realización, el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  preparado en la etapa (b) se puede separar del exceso de hidrógeno (si lo hay), del  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  sin convertir (si lo hay) y de los subproductos de reacción mediante técnicas convencionales, como la destilación. El HFC-245eb recuperado se dirige luego a la etapa (c).

- 30 En otra realización de la invención, el producto efluente de la etapa (b) se lleva directamente a la etapa (c) sin tratamiento o purificación adicional.

La etapa (b) se lleva a cabo, típicamente, a presión atmosférica o a presión por encima de la atmosférica. En una realización, se emplean típicamente presiones atmosféricas y superiores a la atmosférica (por ejemplo, presiones de aproximadamente 100 kPa a 7000 kPa).

- 35 En la etapa (c) del proceso de la invención, el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  producido en la etapa (b) se deshidrofluora. En una realización, la deshidrofluoración se puede llevar a cabo en la fase de vapor. La deshidrofluoración en fase de vapor de un compuesto hidrofluorocarbonado se puede llevar a cabo de manera adecuada utilizando catalizadores típicos de deshidrofluoración. La presente deshidrofluoración se puede llevar a cabo utilizando cualquier catalizador de deshidrofluoración conocido en la técnica. Entre estos catalizadores se incluyen los siguientes, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: fluoruro de aluminio, gamma-alúmina, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio, metales 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 al ácido, carbón activo, materiales carbonáceos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono. Los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal escogido en 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.

- 50 En una realización, entre los catalizadores de deshidrofluoración se incluyen fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio y metales sobre alúmina fluorada, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.396.000. La alúmina fluorada y el fluoruro de aluminio se pueden preparar como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.902.838. Entre los metales adecuados se incluyen cromo, magnesio (por ejemplo, fluoruro de magnesio), metales del grupo VIIB (por ejemplo manganeso), metales del grupo IIIB (por ejemplo lantano) y zinc. En una realización, tales metales están presentes en forma de haluros (por ejemplo, fluoruros), de óxidos y/o de oxihaluros. Los metales sobre fluoruro de aluminio y los metales sobre alúmina fluorada se pueden preparar mediante procedimientos como los descritos en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.766.260. En una realización, cuando se usan metales soportados, el contenido de metal total del catalizador es de aproximadamente 0,1 a 20 por ciento en peso y típicamente de aproximadamente 0,1 a 10 por ciento en peso. Los catalizadores preferidos son los catalizadores que están constituidos esencialmente por fluoruro de aluminio y/o alúmina fluorada.

En otra realización, entre los catalizadores de deshidrofluoración se incluyen óxidos, fluoruros y oxifluoruros de magnesio, zinc y mezclas de magnesio y zinc y/o aluminio. En una realización, se puede preparar un catalizador adecuado por ejemplo secando óxido de magnesio hasta que se elimina esencialmente toda el agua, por ejemplo, durante aproximadamente 18 horas y a aproximadamente 100 °C. El material seco se transfiere luego al reactor que se va a usar. La temperatura se aumenta luego de forma gradual hasta aproximadamente 400 °C manteniendo a la vez un flujo de nitrógeno a través del reactor para eliminar cualquier traza de humedad del óxido de magnesio y del reactor que quede. Luego, se disminuye la temperatura hasta aproximadamente 200 °C y se hace pasar a través del reactor un agente fluorante, como HF, u otros compuestos vaporizables que contienen flúor, como HF, SF<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>F, CCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub> o CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>, opcionalmente diluidos en un gas inerte como nitrógeno. El gas inerte o el nitrógeno se pueden disminuir gradualmente hasta hacer pasar a través del reactor solamente HF u otros compuestos vaporizables que contienen flúor. En este punto, la temperatura se puede aumentar hasta aproximadamente 450 °C y mantenerla ahí para convertir el óxido de magnesio hasta un contenido de fluoruro correspondiente a al menos 40 por ciento en peso, por ejemplo durante 15 a 300 minutos, dependiendo del caudal del agente fluorante y del volumen del catalizador. Los fluoruros están en forma de fluoruro de magnesio o de oxifluoruro de magnesio; el resto del catalizador es óxido de magnesio. Es conocido en la técnica que las condiciones de fluoración, como el tiempo y la temperatura, se pueden ajustar para proporcionar más del 40 % en peso de material que contiene fluoruro.

En otra realización, un procedimiento adecuado para la preparación del catalizador es añadir hidróxido de amonio a una disolución de nitrato de magnesio y, si están presentes, nitrato de zinc y/o nitrato de aluminio. El hidróxido de amonio se añade a la disolución de nitrato a un pH de aproximadamente 9,0 a 9,5. Al final de la adición, la disolución se filtra, el sólido obtenido se lava con agua, se seca y se calienta lentamente hasta 500 °C, temperatura a la que se calcina. El producto calcinado se trata luego con un compuesto que contiene flúor adecuado, como se describe previamente.

Todavía en otra realización más, un procedimiento para la preparación de catalizadores de fluoruros metálicos (por ejemplo, de magnesio, que contiene de forma adicional también zinc y/o aluminio) que contienen uno o más fluoruros metálicos es tratar una disolución acuosa del haluro (o haluros) o nitrato (o nitratos) del metal (o de los metales) en agua desionizada con HF acuoso al 48 por ciento, con agitación. La agitación se mantiene durante toda la noche y la pasta obtenida se evapora a sequedad en un baño de vapor. El sólido secado se calcina luego en aire a 400 °C durante aproximadamente cuatro horas, luego se enfría a temperatura ambiente, se aplasta y machaca y se tamiza para proporcionar el material a usar en las evaluaciones de catalizadores.

Todavía en otra realización, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen óxido de lantano y óxido de lantano fluorado. Se pueden preparar composiciones de óxido de lantano fluorado adecuadas de cualquier forma análoga a las conocidas en la técnica de preparación de alúmina fluorada. En una realización, la composición de catalizador se puede preparar mediante fluoración de óxido de lantano.

En otra realización se pueden preparar composiciones adecuadas de catalizador mediante precipitación de lantano como hidróxido, el cual se seca y se calcina a continuación para formar un óxido, una técnica bien conocida. El óxido resultante se puede pre-tratar como se ha descrito previamente.

La composición de catalizador se puede fluorar hasta el contenido de flúor que se desee mediante un pre-tratamiento con un compuesto que contiene flúor, a temperaturas elevadas, por ejemplo a temperaturas desde aproximadamente 200 °C hasta aproximadamente 450 °C. El pre-tratamiento con un compuesto vaporizable que contiene flúor como HF, SF<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>F, CCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHClF<sub>2</sub> o CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub> se puede hacer de cualquier manera conveniente incluyendo el propio reactor que se está usando para llevar a cabo la reacción de deshidrofluoración. Se entiende por compuesto vaporizable que contiene flúor un compuesto que contiene flúor que, cuando pasa sobre el catalizador en las condiciones indicadas, fluorará el catalizador hasta el grado deseado.

En otra realización, se puede preparar un catalizador adecuado, por ejemplo, secando La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta que se elimine esencialmente toda la humedad, por ejemplo durante aproximadamente 18 horas a aproximadamente 400 °C. A continuación se transfiere el catalizador secado al reactor para usarlo. La temperatura se aumenta luego gradualmente hasta aproximadamente 400 °C mientras se mantiene un flujo de N<sub>2</sub> a través del reactor para eliminar cualquier traza de humedad que quede del catalizador y del reactor. Luego se baja la temperatura hasta aproximadamente 200 °C y el compuesto vaporizable que contiene flúor se hace pasar a través del reactor. En algunas realizaciones, se pueden usar como diluyentes nitrógeno u otros gases inertes. Se puede disminuir gradualmente la concentración de N<sub>2</sub> u otros gases inertes hasta que solo pase a través del reactor el gas vaporizable que contiene flúor. En este punto se puede aumentar la temperatura hasta aproximadamente 450 °C y mantenerla a ese nivel hasta convertir el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un compuesto con un contenido de flúor correspondiente a al menos 80 por ciento de LaF<sub>3</sub> en peso; por ejemplo, de 15 a 300 minutos, dependiendo del flujo de compuesto que contiene flúor y del volumen del catalizador.

Todavía en otra realización más, el catalizador se prepara añadiendo hidróxido de amonio a una disolución de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O. El hidróxido de amonio se añade a la disolución de nitrato hasta un pH de aproximadamente de 9,0 a 9,5. Al final de la adición, la disolución se filtra, el sólido obtenido se lava con agua y se calienta lentamente hasta

aproximadamente 400 °C, temperatura a la cual se calcina. El producto calcinado se trata a continuación con un compuesto vaporizable que contiene flúor adecuado, como se ha descrito previamente en el texto.

5 En otras realizaciones, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen óxidos de cromo, óxidos de cromo fluorados, trifluoruro de cromo cúbico y óxido de cromo sustituido con cobalto. El óxido de cromo sustituido con cobalto se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 7.217.678. El trifluoruro de cromo cúbico se puede preparar a partir de  $\text{CrF}_3\text{XH}_2\text{O}$ , donde X es de 3 a 9, preferentemente 4, calentando en aire o en una atmósfera inerte (por ejemplo, de nitrógeno o argón) a una temperatura de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 400 °C de 3 a 12 horas, preferentemente de 3 a 6 horas.

10 En algunas realizaciones, el trifluoruro de cromo cúbico es útil por si mismo. En otras realizaciones, el trifluoruro de cromo cúbico se usa junto con otros compuestos de cromo, como catalizador de deshidrofluoración. Se describe la preparación de trifluoruro de cromo cúbico en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.031.141. En una realización, las composiciones de catalizador que comprenden cromo tienen al menos 10 por ciento en peso del cromo en forma de trifluoruro de cromo cúbico. En otras realizaciones, las composiciones de catalizador que comprenden cromo tienen al menos 25 por ciento del cromo en forma de trifluoruro de cromo cúbico. Todavía en otra realización, las composiciones de catalizador que comprenden cromo tienen al menos 60 por ciento del cromo en forma de trifluoruro de cromo cúbico. En algunas realizaciones, el cromo, incluyendo el trifluoruro de cromo cúbico se soporta sobre materiales como carbono, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada, fluoruro de lantano, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, fluoruro de zinc y similares, o bien se mezcla físicamente con ellos. Todavía en otra realización más, se emplean combinaciones que incluyen trifluoruro de cromo cúbico junto con fluoruro de magnesio y/o fluoruro de zinc.

15 Todavía en otra realización más, los catalizadores de deshidrofluoración incluyen carbón activo, o materiales carbonáceos de matriz tridimensional, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 6.369.284, o carbón o metales como sodio, potasio, rubidio, cesio, itrio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, cromo, hierro, cobalto, rodio, níquel, cobre, zinc y mezclas de ellos, soportados sobre carbono, como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.268.122. En una realización, el carbono procedente de cualquiera de las siguientes fuentes se puede usar como catalizador: madera, turba, carbón (hulla), cáscaras de coco, huesos, lignito, residuos de petróleo y azúcar. Entre los carbonos disponibles comercialmente que se pueden usar se incluyen los vendidos con las siguientes marcas registradas: Barneby & Sutcliffe<sup>TM</sup>, Darco<sup>TM</sup>, Nucharm, Columbia JXN<sup>TM</sup>, Columbia LCK<sup>TM</sup>, Calgon PCB<sup>TM</sup>, Calgon BPL<sup>TM</sup>, Westvaco<sup>TM</sup>, Norit<sup>TM</sup> y Barnaby Cheny NB<sup>TM</sup>.

20 En una realización, el carbono incluye carbono lavado al ácido (por ejemplo, carbono que se ha tratado con ácido clorhídrico, o ácido clorhídrico y luego ácido fluorhídrico). Típicamente, el tratamiento con ácido es suficiente para proporcionar un carbono que contiene menos de 1000 ppm de cenizas. Se describe un tratamiento adecuado del carbono con ácido en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.136.113. En otra realización, el carbono incluye también materiales carbonáceos porosos de matriz tridimensional. Ejemplos de ellos son los descritos en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.978.649. Especialmente destacados son los materiales carbonáceos de matriz tridimensional que se obtienen introduciendo compuestos que contienen carbono gaseosos o en estado de vapor (por ejemplo hidrocarburos) en una masa de gránulos de un material carbonáceo (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 para proporcionar un material carbonáceo poroso. Se forma de este modo un material compuesto carbono-carbono.

25 En algunas realizaciones, la forma física del catalizador puede incluir, por ejemplo, gránulos o polvos. En otras realizaciones, para catalizadores soportados sobre carbono, el carbono puede estar en forma de polvo o de gránulos, o elementos similares. En algunas realizaciones, los catalizadores que no han sido fluorados se pueden tratar con HF antes de usarlos. Se piensa que esto convierte algo de los óxidos superficiales en oxifluoruros. Este pre-tratamiento se puede llevar a cabo colocando el catalizador en un recipiente adecuado (que puede ser el reactor que se va a usar para llevar a cabo la reacción de la presente invención) y, después, pasando HF sobre el catalizador secado de forma que se sature parcialmente el catalizador con HF. Esto se lleva a cabo de manera conveniente pasando HF sobre el catalizador durante un período de tiempo (por ejemplo de aproximadamente 15 a 300 minutos) a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 450 °C.

30 En una realización, la deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo de manera adecuada a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 500 °C. En otra realización, la deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo de manera adecuada a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C. En una realización el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 a aproximadamente 450 segundos. En otra realización, el tiempo de contacto es de aproximadamente 10 a aproximadamente 120 segundos.

35 La presión de reacción puede ser inferior a la atmosférica, atmosférica o superior a la atmosférica. En una realización se utilizan presiones cercanas a la atmosférica. En otra realización, la deshidrofluoración se puede realizar a presión reducida (es decir, a presiones inferiores a una atmósfera).

En una realización, la deshidrofluoración catalítica se puede llevar a cabo en presencia de un gas inerte, como nitrógeno, helio o argón. La adición de un gas inerte se puede usar para aumentar el grado de deshidrofluoración. En algunas realizaciones, la proporción molar de gas inerte a hidrofluorocarburo que está experimentando la deshidrofluoración es de aproximadamente 5 : 1 a aproximadamente 1 : 1. En una realización, el nitrógeno es el gas inerte preferido.

En otra realización, la deshidrofluoración catalítica se lleva a cabo en presencia de hidrógeno.

En otra realización, la deshidrofluoración de  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  se realiza utilizando una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso y no alcohólico en el cual el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  es al menos parcialmente miscible. En una realización, la base de la disolución acuosa básica incluye hidróxidos u óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos, entre los cuales pueden incluirse, sin que la lista sea limitante, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, o sus mezclas.

La cantidad de base (en la disolución acuosa básica) necesaria para convertir el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  en una hidrofluoroolefina es aproximadamente la cantidad estequiométrica de aproximadamente 1 mol de base por un mol de  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ . En una realización, resulta conveniente (por ejemplo para aumentar la velocidad de reacción) emplear una proporción de base a  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  mayor de uno. En algunas realizaciones se deben evitar excesos grandes de base (en la disolución acuosa básica), puesto que pueden producirse reacciones adicionales de la hidrofluoroolefina deseada. De este modo, en algunas realizaciones, puede ser necesario emplear una cantidad de base (en la disolución acuosa básica) ligeramente inferior a la cantidad estequiométrica, de modo que se minimicen las reacciones secundarias. Así, en una realización, la proporción molar de base (en la disolución acuosa básica) a  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  es de aproximadamente 0,9 : 1 a aproximadamente 5 : 1. Todavía en otra realización más, la proporción molar de base a  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  es de aproximadamente 1 : 1 a aproximadamente 4 : 1.

En una realización, la deshidrofluoración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura en el cual el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  se deshidrofluorará. En una realización, tales temperaturas pueden ser de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 150 °C. En otra realización, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 110 °C. Todavía en otra realización, la reacción se lleva a cabo en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 90 °C. La presión de reacción no es crítica. La reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica, a presión superior a la atmosférica o a presión reducida. En una realización, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica.

En una realización, una base sólida (por ejemplo, KOH, NaOH, LiOH o mezclas de ellas) se disuelve en agua o, de forma alternativa, una disolución concentrada de una base (por ejemplo, hidróxido potásico acuoso al 50 %) se diluye hasta la concentración deseada con agua. El disolvente no alcohólico y no acuoso del método se añade luego con agitación en condiciones ambientes en caso contrario. En una realización, el disolvente para la reacción puede ser un nitrilo, éter, amida, cetona, sulfóxido, éster fosfato o mezclas de dichos compuestos. En otra realización, el disolvente se escoge en el grupo que consiste en: acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, metil-glutaronitrilo, adiponitrilo, benzonitrilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, metiletilcetona, metilisoamiltonona, diisobutylcetona, anisol, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, dioxano, diglima, triglima, tetraglima, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-pirrolidinona, sulfolano, dimetilsulfóxido, perfluoro-N-metil-morfolina, perfluorotetrahidrofurano y sus mezclas. Los disolventes preferidos son: acetonitrilo, adiponitrilo, 2-metil-tetrahidrofurano, tetrahidrofurano, dioxano, diglima y tetraglima.

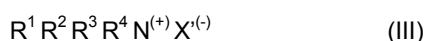
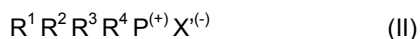
En una realización, la base no necesita ser muy soluble en el disolvente. Se añade una cierta cantidad de un catalizador de transferencia de fase al disolvente para la reacción, en cantidades que mejoran la solubilidad de la base en el mismo. En una realización, la cantidad de catalizador de transferencia de fase usada será desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10 por ciento en moles, sobre la base de la cantidad total de base presente. En otra realización, la cantidad de catalizador de transferencia de fase usada será desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 5 por ciento en moles, sobre la base de la cantidad total de base presente. Todavía en otra realización más, la cantidad de catalizador de transferencia de fase usada será desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 5 por ciento en moles, sobre la base de la cantidad total de base presente. En una realización de la invención, está presente una fase acuosa o inorgánica como consecuencia de la base y una fase orgánica está presente como resultado del  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  y del disolvente no acuoso y no alcohólico.

El catalizador de transferencia de fase se escoge en el grupo que consiste en: éteres corona, sales "onio", criptandos y polialquilenglicoles y mezclas y derivados de dichos compuestos.

Los éteres corona son moléculas cíclicas, en las que grupos éter están conectados por uniones dimetileno; los compuestos forman una estructura molecular que se cree que es capaz de "recibir" o mantener el ion de metal alcalino del hidróxido y, en consecuencia, facilitar la reacción. En algunas realizaciones, se prefiere combinar ciertos catalizadores de transferencia de fase de tipo éter corona con ciertas bases usadas en las disoluciones acuosas básicas. En una realización, entre los éteres corona se incluyen: 18-corona-6, que se usa combinado con una disolución acuosa básica de hidróxido potásico; 15-corona-5, que se usa combinado con una disolución acuosa básica de hidróxido de sodio; 12-corona-4, que se usa combinado con una disolución acuosa básica de hidróxido de

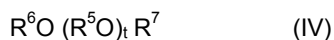
litio. También son útiles los derivados de los éteres corona anteriores, por ejemplo, dibenzo-18-corona-6, dicitclohexano-18-corona-6 y dibenzo-24-corona-8, así como 12-corona-4. Se describen otros poliéteres especialmente útiles combinados con disoluciones acuosas básicas preparadas a partir de compuestos metálicos alcalinos, y especialmente de litio, en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.560.759. Otros compuestos análogos a los éteres corona y útiles para el mismo objetivo son compuestos que se diferencian (de ellos) por la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otras clases de átomos dadores, en particular N o S, como el hexametil-[14]-4,11-dienoN<sub>4</sub>.

En algunas realizaciones, las sales de onio incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario que se pueden usar como catalizadores de transferencia de fase en el proceso de la presente invención; tales compuestos se pueden representar mediante las fórmulas II y III siguientes:



en las cuales cada uno de los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, es un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo y X' se escoge en el grupo que consiste en F, Cl, BR, I, OH, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, HSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub> y PO<sub>4</sub>. Ejemplos específicos de estos compuestos son los siguientes: cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de metiltriocetilamonio, cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, hidrogenosulfato de tetra-n-butilamonio, cloruro de tetra-n-butilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio y cloruro de trifenilmetilfosfonio. En una realización, se usa cloruro de benciltrietilamonio en condiciones fuertemente básicas. Otros compuestos útiles dentro de esta clase de compuestos son aquéllos que presentan estabilidad a altas temperaturas (por ejemplo hasta aproximadamente 200 °C), entre los que se incluyen sales de 4-dialquilaminopiridinio, cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis(tris(dimetilamino)fosfina)iminio y cloruro de tetratris[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio; se ha informado que los dos últimos compuestos son también estables en presencia de hidróxido de sodio concentrado y caliente y, en consecuencia, pueden ser especialmente útiles.

En algunas realizaciones, los éteres de polialquilenglicol son útiles como catalizadores de transferencia de fase. En algunas realizaciones, los éteres de polialquilenglicol se pueden representar mediante la fórmula:



en la que R<sup>5</sup> es un grupo alquileo que contiene dos o más átomos de carbono; cada uno de los grupos R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo arilalquilo y t es un número entero igual o superior a 2. Entre tales compuestos se incluyen, por ejemplo, glicoles como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol y monoalquiléteres, como los monometilo, monoetilo, monopropilo y monobutilo éteres de tales glicoles; dialquiléteres como tetraetilenglicol-dimetil-éter y pentaetilenglicol-dimetil-éter; feniléteres, benciléteres y polialquilenglicoles, como el polietilenglicol (peso molecular promedio de aproximadamente 300)-dimetil-éter, el polietilenglicol (peso molecular promedio de aproximadamente 300)-dibutil-éter y polietilenglicol (peso molecular promedio de aproximadamente 400)-dimetil-éter; y furfuralcoholes etoxilados. Entre ellos, se prefieren los compuestos en los cuales ambos grupos R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son grupos alquilo, grupos arilo o grupos arilalquilo.

En otras realizaciones, otra clase de compuestos útiles en esta invención como catalizadores de transferencia de fase es la de los criptandos. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que están formados por la unión de estructuras cabeza de puente con cadenas que contienen átomos dadores adecuadamente espaciados. Por ejemplo, moléculas bicíclicas que resultan de la unión de cabezas de puente con nitrógeno mediante cadenas de grupos (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) como en el 2.2.2-criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo-(8.8.8)-hexacosano, disponible con las marcas comerciales Crytand<sup>TM</sup> 222 y Krytofix<sup>TM</sup> 222). Los átomos dadores de los puentes pueden ser todos O, N o S, o bien los compuestos pueden ser macrociclos con átomos dadores mezclados en los que los cabos de los puentes contienen combinaciones de tales átomos dadores.

También pueden ser útiles combinaciones y mezclas de los catalizadores de transferencia de fase de un grupo dado, de los previamente descritos, así como combinaciones y mezclas de dos o más catalizadores de transferencia de fase escogidos dentro de más de un grupo, por ejemplo, éteres de corona y compuestos onio, o dentro de más de dos grupos, por ejemplo, sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario y éteres de corona y éteres de polialquilenglicol.

Las reacciones de deshidrofluoración de esta invención se pueden llevar a cabo bien por lotes o bien en modo continuo. En algunas realizaciones, el proceso de deshidrofluoración se lleva a cabo por lotes y en otras realizaciones, la deshidrofluoración se realiza en modo continuo. En una realización, en el modo por lotes, los componentes descritos previamente se combinan en un recipiente adecuado durante un tiempo suficiente para convertir al menos una parte del CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F en CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> y luego el CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> se recupera de la mezcla de reacción.



En otra realización, en un modo continuo de operación, el recipiente de reacción se carga con la disolución acuosa básica, el disolvente no alcohólico y no acuoso y el catalizador de transferencia de fase; luego, se alimenta el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  al reactor. Se ajusta al recipiente de reacción un condensador enfriado a una temperatura suficiente para el producir el reflujo del  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ , pero que permita que el  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  salga del recipiente de reacción y sea recogido en un recipiente adecuado, tal como una trampa fría.

Los productos formados en la etapa (c) comprenden HF,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  y, si en la mezcla de alimentación hay  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ . En una realización, el HFC-1234yf se separa, típicamente, de los productos que hierven a temperaturas inferiores y de los productos que hierven a temperaturas más altas mediante medios convencionales (por ejemplo, destilación).

El reactor, las columnas de destilación, y sus líneas de alimentación asociadas, las líneas de efluentes, y las unidades asociadas utilizados en la aplicación de los procesos de esta invención se deberían construir con materiales resistentes al fluoruro de hidrógeno y al cloruro de hidrógeno. Entre los materiales típicos de construcción, bien conocidos en la técnica de la fluoración, se incluye el acero inoxidable, en especial el de tipo austenítico, las bien conocidas aleaciones con alto contenido de níquel, como las aleaciones de níquel y cobre Monel<sup>TM</sup>, las aleaciones a base de níquel Hastelloy<sup>TM</sup>, las aleaciones de níquel y cromo Inconel<sup>TM</sup> y el acero revestido de cobre.

#### Leyenda

HFC-245eb es  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

HFC-254eb es  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$

HFC-1225ye es E- o Z- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$

HFC-1234yf es  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

HFC-1234ze es E- o Z- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1

El ejemplo 1 muestra la hidrogenación de HFC-1225ye. Se llenó un tubo de inconel (de 1,59 cm de diámetro exterior (5/8 de pulgada)) con 16 cc (14,45 g) de paladio al 0,5 % sobre carbono lavado al ácido (de tamaño de grano de  $6 \times 10$  mesh). El catalizador se calentó hasta 400 °C durante 7 minutos bajo una purga de nitrógeno de flujo  $3,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (20 sccm (o centímetros cúbicos por segundo en condiciones estándar)) y luego se bajó su temperatura hasta 100 °C durante 13 minutos. La temperatura se aumentó hasta 200 °C durante 45 minutos bajo una purga de nitrógeno de  $6,67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (40 sccm). Se disminuyó el flujo de nitrógeno hasta  $3,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (20 sccm) y se introdujo hidrógeno, con un caudal de  $1,67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (10 sccm) durante 60 minutos. Mientras se mantenía el mismo flujo de nitrógeno, el caudal del flujo de hidrógeno se aumentó hasta  $3,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (20 sccm) durante 30 minutos. Mientras se mantenía el mismo flujo de hidrógeno, el caudal del flujo de nitrógeno se disminuyó hasta  $1,67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (10 sccm) durante 60 minutos. Se cortó el flujo de nitrógeno y se aumentó el de hidrógeno hasta  $6,67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (40 sccm) durante 130 minutos.

La temperatura del reactor se bajó hasta 85 °C y se alimentó HFC-1225ye con un caudal de  $1,02 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  (61 sccm) e hidrógeno con un caudal de  $1,42 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  (85 sccm). Se analizó el efluente del reactor mediante cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas (GCMS, por sus siglas en inglés): contenía 92 % de HFC-245eb y 8 % de HFC-254eb.

##### Ejemplo 2

El ejemplo 2 muestra las deshidrofluoración del HFC-245eb.

Se equipó un matraz de tres bocas de 2 litros con un condensador de agua helada, termopar y agitador por la parte superior. El efluente del condensador se hizo pasar a través de un secador de  $\text{CaSO}_4$  y luego a través de tamices moleculares activados y una trampa de acero inoxidable con un tubo de inmersión introducido en hielo seco /acetona. Un burbujeador de aceite Krytox<sup>TM</sup> a la salida de la trampa de acero inoxidable evitaba la contaminación por humedad del producto atrapado.

Se cargó el matraz con agua (736 ml), THF (200 ml), gránulos de KOH (180 g, 3,21 mol) y Aliquat<sup>TM</sup> 336 (3,13 g,  $7,74 \times 10^{-3}$  mol). Mientras se agitaba energicamente, se añadió HFC-245eb con un caudal de  $1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  (100 sccm). Se recogieron aproximadamente 247 g de producto en bruto, que contenía 96,1 % de HFC-1234yf, 0,5 % de HFC-Z-1234ze, 0,1 % de HFC-E-1234ze y 2,9 % de HFC-245eb sin reaccionar. Se observó muy poca exotermia mientras se alimentaba el HFC-245eb.

##### Ejemplo 3

El ejemplo 3 ilustra la conversión de HFC-1225ye en HFC-1234yf en una única secuencia.

Se llena un tubo de inconel (de 1,59 cm de diámetro exterior (5/8 de pulgada)) con 16 cc (14,45 g) de paladio al 0,5 % sobre carbono lavado al ácido (de tamaño de grano de 6x10 mesh). Se activa el catalizador como se describe en el ejemplo 1. Se ajusta la temperatura del reactor a 85 °C y se alimenta HFC-1225ye con un caudal de  $1,02 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s (61 sccm) e hidrógeno con un caudal de  $1,42 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s (85 sccm). El efluente del reactor se alimenta directamente en un segundo lecho catalizador.

Este segundo lecho catalizador consiste en gamma-alúmina (8,44 g, 13 ml) molida hasta un tamaño de grano de 12/20 mesh (0,84 a 1,68 mm). El catalizador de gamma-alúmina se activa calentándolo a 175 °C durante 30 minutos bajo una purga de nitrógeno de caudal  $4,2 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (25 sccm). Se alimenta HF durante 85 minutos con un caudal de  $4,2 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (25 sccm). Luego se sube la temperatura hasta 250 °C, se aumenta el flujo de HF hasta  $6,7 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (40 sccm) y se disminuye el flujo de nitrógeno hasta  $1,7 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (10 sccm) durante 15 horas. A continuación se eleva la temperatura hasta 350 °C mientras se mantienen los flujos durante 150 minutos y luego se aumenta la temperatura hasta 450 °C, mientras se mantienen los flujos durante 230 minutos. Cuando la temperatura del segundo lecho catalizador de alúmina fluorada es de 400 °C, el HFC-245eb que sale del lecho de catalizador de Pd/C reacciona para formar el HFC-1234yf deseado y HF con una alto porcentaje de conversión.

#### Ejemplo 4

El ejemplo 4 muestra la síntesis de HFC-1234yf a partir de HFC-245eb mediante deshidrofluoración sobre catalizador de alúmina fluorada.

Se llenó un reactor en forma de tubo de Hastelloy™ (de 2,54 cm de diámetro exterior, 2,17 cm de diámetro interior y 24,1 cm de largo) con 25 cc de gamma-alúmina molida hasta un tamaño de grano de 12-20 mesh (0,84 a 1,68 mm). El catalizador se activó mediante calentamiento a 200 °C durante 15 minutos bajo purga de nitrógeno y luego se hizo reaccionar con una mezcla de HF/N<sub>2</sub> calentada hasta 425 °C para producir 16,7 g de alúmina fluorada activada.

A una temperatura de 350 °C, se mezclaron sendos flujos de nitrógeno de caudal  $1,7 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (10 sccm) y de HFC-245eb de caudal  $2,5 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (15 sccm) y se hicieron fluir por el reactor. La temperatura se elevó entonces hasta 400 °C, manteniendo constantes los caudales. Se muestreó y se analizó el efluente del reactor a ambas temperaturas mediante GC y RMN de <sup>19</sup>F (véase tabla 1).

TABLA 1

Temperatura, °C	Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	Flujo de 245eb (sccm)	Concentraciones (% molar)		
			1234yf	245eb	Desc
350	10	15	84,2	12,8	3,0
400	10	15	91,3	1,9	6,8
Desc = desconocidos					

#### Ejemplo 5

El ejemplo 5 muestra la síntesis de HFC-1234yf mediante deshidrofluoración de HFC-245eb sobre un catalizador de carbono.

Se cargó un reactor de aleación de níquel Hastelloy™ (de 2,54 cm de diámetro exterior, 2,17 cm de diámetro interior y 24,1 cm de largo) con 14,32 g (25 ml) de material carbonáceo poroso esférico de matriz tridimensional (de tamaño 8 mesh, es decir diámetro 2,38 mm) preparado sustancialmente como se describe en el documento de la patente de Estados Unidos número 4.978.649. La parte del reactor rellena se calentó con un calentador de cinta cerámica (de 5 x 1 pulgadas, es decir, de 12,70 por 2,54 cm) sujeto con abrazaderas a la parte exterior del reactor. Un termopar colocado entre la pared del reactor y el calentador medía la temperatura del reactor. Después de cargar el reactor con el material carbonáceo, se hizo pasar nitrógeno a través del reactor (con un caudal de 10 ml/min,  $1,7 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s) y se elevó la temperatura hasta 200 °C durante un período de una hora y se mantuvo la temperatura en ese valor durante 4 horas más. A continuación se elevó la temperatura del reactor hasta la temperatura de operación deseada y se inició el paso de un flujo de CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F y de nitrógeno a través del reactor.

A una temperatura de 400 °C, se hizo pasar a través del reactor una mezcla de nitrógeno de caudal  $1,7 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (10 sccm) y de HFC-245eb de caudal  $2,5 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (15 sccm), con un tiempo de contacto de 60 segundos. Se disminuyeron los flujos hasta  $8,3 \times 10^{-8}$  m<sup>3</sup>/s (5 sccm) para el nitrógeno y  $1,3 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (7,5 sccm) para el HFC-245eb, con un tiempo de contacto de 120 segundos. Se tomaron muestras del efluente del reactor en ambos conjuntos de condiciones y se analizaron mediante CG y RMN de <sup>19</sup>F (véase tabla 2).

TABLA 2

Temperatura, °C	Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	Flujo de 245eb (sccm)	Concentraciones (% molar)		
			1234yf	245eb	Desc
400	10	15	6,0	93,9	0,1
400	5	7,5	22,8	76,4	0,8
Desc = desconocidos					

## Ejemplo 6

El ejemplo 6 muestra la deshidrofluoración de HFC-245eb sobre catalizador de Cr/Co.

- 5 Se preparó óxido de cromo sustituido con cobalto según el documento de la patente de Estados Unidos número 7.217.678 (Cr/Co 95/5, 10 cc, tamaño de grano de 1,68 – 0,84 mm (12-20 mesh)) y se colocó en un tubo de Hastelloy® de 30,5 cm de largo por 1,27 cm de diámetro exterior. El tubo se conectó a un sistema reactor y se rodeó de un horno calentado eléctricamente. El catalizador se activó secándolo, en primer lugar, a 125 °C durante una hora bajo una purga de nitrógeno ( $6,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ , 38 sccm) y luego durante una hora a 175 °C. A continuación se añadió gas fluoruro de hidrógeno ( $3,2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ , 19 sccm) al flujo de nitrógeno. Tras una hora, el flujo de HF se aumentó hasta  $6,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  (38 sccm). Después de otra hora, el flujo de HF se aumentó hasta  $1,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  (60 sccm) y el de nitrógeno se disminuyó hasta  $8,3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$  (15 sccm). Tras una hora, la temperatura del reactor se aumentó hasta 250 °C, se mantuvo a ese nivel durante dos horas y luego se aumentó hasta 400 °C, temperatura a la cual se mantuvo dos horas más. Entonces se detuvo el flujo de HF y el catalizador se purgó con nitrógeno ( $3,3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ , 20 sccm), mientras la temperatura se disminuyó hasta 275 °C.
- 10
- 15 Se alimentó al catalizador previamente descrito una mezcla de CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F (HFC-245eb) y nitrógeno (en proporción molar 1 : 2) a 250 °C; el tiempo de contacto nominal fue de 30 segundos. En la tabla 3 se da el análisis del efluente del reactor según se determinó por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas (GC-MS).

TABLA 3

Ejemplo	% 245cb	% 1234yf	% 1234	% 245eb
6	0,6	53,9	0,7	44,8
7	0,6	52,5	0,7	46,2

## 20 Ejemplo 7

El ejemplo 7 muestra la deshidrofluoración de HFC-245eb sobre catalizador de Cr/Co en presencia de hidrógeno.

- Se alimentó una mezcla de CF<sub>3</sub>CHFCH<sub>2</sub>F (HFC-245eb) e hidrógeno (en proporción molar 1 : 2) al catalizador y al reactor descritos en el ejemplo 6, a 250 °C. El tiempo de contacto nominal fue de 30 segundos. En la tabla 3 se da el análisis del efluente del reactor según se determinó por cromatografía de gases acoplada con espectroscopia de masas (GC-MS).
- 25

Nótese que no todas las actividades descritas previamente en la descripción general o en los ejemplos son necesarias, que una parte de una actividad específica puede no ser necesaria y que una o más actividades adicionales se pueden llevar a cabo junto a las que se han descrito. Incluso el orden en el que se han listado las actividades no es necesariamente el orden en el que se han llevado a cabo.

- 30 En la especificación precedente, los conceptos se han descrito en referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, cualquier persona con un conocimiento normal de la técnica se dará cuenta de que se pueden hacer diversas modificaciones y cambios sin salir del alcance de la invención tal y como se describe en las reivindicaciones que van a continuación. De acuerdo con ello, la especificación y las cifras en ella se deben considerar como ilustrativas y no en un sentido restrictivo, y se pretende que todas esas modificaciones posibles estén incluidas en el alcance de la invención.
- 35

Se han descrito previamente los beneficios, otras ventajas y soluciones a problemas relativos a realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, las ventajas, las soluciones a problemas y cualquier característica o características que puedan producir cualquier beneficio, ventaja o solución que pueda producirse o resaltarse no se interpretan como características críticas, necesarias o esenciales de una cualquiera o de todas las reivindicaciones.

- 40 Debe entenderse que ciertas características que se describen en este documento, por claridad, en el contexto de realizaciones separadas se pueden también proporcionar combinadas en una única realización. Por el contrario,

varias características que se describen, por brevedad, en el contexto de una única realización, se pueden proporcionar también de manera separada, o en cualquier sub-combinación. Además, las referencias a valores establecidos en intervalos incluyen cada uno de los valores dentro del intervalo, así como los límites.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  que comprende las etapas de:
- (a) añadir hidrógeno y  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación;
- 5 (b) hacer reaccionar dicho  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  y
- (c) deshidrofluorar el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  en fase de vapor sobre un catalizador escogido en el grupo que consiste en: fluoruro de aluminio, gamma-alúmina, alúmina fluorada, metales sobre fluoruro de aluminio, metales 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;
- 10 carbono, carbono lavado al ácido, carbón activo, materiales carbonáceos de matriz tridimensional; y compuestos metálicos soportados sobre carbono, para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ .
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la proporción hidrógeno:  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  es de 1 : 1 a 50 : 1.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la deshidrohalogenación de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  se produce en presencia de hidrógeno.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que los compuestos metálicos son óxidos, fluoruros y oxifluoruros de al menos un metal escogido en 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.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el catalizador de hidrogenación es un catalizador metálico soportado sobre carbono.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que metal soportado sobre carbono es un metal del grupo VIII o renio.
7. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que metal soportado sobre carbono es un catalizador de paladio soportado sobre carbono.
8. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el catalizador de deshidrofluoración consiste esencialmente en gamma-alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada y sus mezclas.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el catalizador de deshidrofluoración consiste esencialmente en óxido de cromo.
10. Un procedimiento para producir  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  que comprende las etapas de:
- (a) añadir hidrógeno y  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  a un recipiente de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación;
- 30 (b) hacer reaccionar dicho  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$  con hidrógeno sobre dicho catalizador de hidrogenación para producir  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  y
- (c) deshidrohalogenar el  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  haciéndolo reaccionar con una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no alcohólico y no acuoso y en presencia de un catalizador de transferencia de fase escogido en el grupo que consiste en éteres de corona, sales onio, criptandos, polialquilenglicoles y sus mezclas.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que la disolución acuosa básica se prepara a partir de una base escogida en el grupo que consiste en: hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de sodio, fosfato de potasio y sus mezclas.
- 40 12. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que el disolvente se escoge en el grupo que consiste en nitrilos de alquilo y arilo, éteres de alquilo y arilo, amidas, cetonas, sulfóxidos, ésteres de fosfato y sus mezclas.
13. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que el catalizador de transferencia de fase es o bien 18-corona-6, o bien 15-corona-5 o una sal de amonio cuaternaria o sus mezclas.
- 45 14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la base en la disolución acuosa básica es hidróxido de potasio y el catalizador de transferencia de fase es o bien 18-corona-6, o bien cloruro de metil-trioctil-amonio o sus mezclas.