

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 181**

51 Int. Cl.:

**C07C 21/18** (2006.01)  
**C07C 17/25** (2006.01)  
**C07C 17/04** (2006.01)  
**C07C 19/14** (2006.01)  
**C07C 19/16** (2006.01)  
**C07C 17/06** (2006.01)  
**C07C 19/01** (2006.01)  
**C07C 17/21** (2006.01)  
**C07C 17/20** (2006.01)  
**C07C 19/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2005 E 05742279 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 1740520**

54 Título: **Procedimientos para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

**29.04.2004 US 567428 P**

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

**05.02.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TUNG, HSUEH S.;  
NAIR, HARIDASAN K.;  
MUKHOPADHYAY, SUNDIP S.M. y  
VAN DER PUY, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 528 181 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimientos para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

**CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere a métodos para la preparación de propeno tetrafluorado. Más específicamente, esta invención se refiere a procedimientos para la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ , (HFO-1234 ze).

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

10 Se sabe que los tetrafluoropropenos son útiles como monómeros en la preparación de diversos homopolímeros y copolímeros. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 3.472.826 describe tetrafluoropropeno como un comonómero en la producción de polietileno. La solicitud de patente de EE.UU. Número de serie 10/694.273, que se asigna al cesionario de la presente invención, describe el uso de  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$  como un refrigerante con bajo potencial de calentamiento global y también como un agente de soplado para uso en relación con la formación de diversos tipos de espumas. Además,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$  también se puede funcionalizar a la diversidad de compuestos útiles como compuestos intermedios para la fabricación de productos químicos industriales.

15 Se conocen varios métodos de preparación de compuestos de tetrafluoropropeno. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 6.548.719 B1 describe en general la producción de una amplia gama de fluoro-olefinas por deshidrohalogenación, en presencia de un catalizador de transferencia de fase, de un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{C}(\text{R}^1_a\text{R}^2_b)\text{C}(\text{R}^3_c\text{R}^4_d)$  con al menos un hidróxido de metal alcalino, en que los sustituyentes R son como se definen en la patente, con la condición de que exista al menos un hidrógeno y un halógeno sobre átomos de carbono  
20 adyacentes. Esta patente, aun cuando describe un procedimiento que es eficaz y útil para la preparación de numerosos tetrafluoropropenos, no describe un procedimiento específicamente para la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

25 La preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se describe específicamente en la patente de EE.UU. 5.986.151. Esta patente describe un procedimiento que comprende la deshidrofluoración catalítica de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$  en la fase gaseosa para proporcionar  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ . La preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno también se describe en la patente de EE.UU. 6.124.510. Esta patente también describe un procedimiento que comprende la deshidrofluoración catalítica de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$  en la fase gaseosa. Cada una de estas patentes tiene la desventaja de estar limitada por el requisito de aislar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ("245fa") como reactivo de partida, lo cual puede ser indeseable por razones de coste, disponibilidad, y/o de otra manera.

30 Haszeldine et al., J. Chem. Soc. C, 1970, 414-421 describe un procedimiento para la preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno mediante deshidrohalogenación.

Kunshenko et al., J. Org. Chem. USSR, vol. 28, 1992, 511-518 describe reacciones de olefinas con  $\text{SF}_4\text{-HF-Cl}_2(\text{Br}_2)$ .

**SUMARIO DE LA INVENCION**

35 La solicitante ha descubierto un procedimiento para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno que supera al menos las deficiencias de la técnica anterior arriba indicadas.

Los procedimientos de la presente invención, de acuerdo con una forma de realización, comprenden generalmente: (a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)  $\text{X}^1\text{X}^2$  con un compuesto de fórmula (II)  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III)  $\text{CF}_3\text{CHX}^1\text{CH}_2\text{X}^2$ , en que  $\text{X}^1$  y  $\text{X}^2$  se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que consiste en cloro, bromo, flúor y yodo; (b) cuando  $\text{X}^2$  en la  
40 fórmula (III) no es flúor, fluorar el compuesto de fórmula (III) para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III)  $\text{CF}_3\text{CHX}^1\text{CH}_2\text{X}^2$ , en que  $\text{X}^1$  es como se describe arriba y  $\text{X}^2$  es flúor; y (c) exponer dicho compuesto a condiciones de reacción efectivas para convertir dicho compuesto de fórmula (III) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Por propósitos de conveniencia, pero no a modo de limitación, a los procedimientos de acuerdo con esta forma de realización se les alude a veces en esta memoria como "el procedimiento de adición de hidrohálógeno".  
45

Los procedimientos de la presente invención, de acuerdo con otra forma de realización, comprenden generalmente: (a) hacer reaccionar cloro con un compuesto de fórmula (I)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  para producir un producto de reacción que

comprende un compuesto de fórmula (II)  $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ; (b) fluorar el compuesto de fórmula (II) para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III)  $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ ; y (c) exponer dicho compuesto de dicha fórmula (III) a condiciones de reacción efectivas para convertir dicho compuesto en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Por propósitos de conveniencia, pero no a modo de limitación, a los procedimientos de acuerdo con esta forma de realización se les alude a veces en esta memoria como "el procedimiento de cloración", ya que es la primera etapa en las formas preferidas de esta forma de realización del procedimiento.

La presente invención está, por lo tanto, dirigida a procedimientos para la producción de  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$  que son susceptibles de ampliar a partir de materiales de partida fácilmente disponibles y relativamente baratos.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención se refiere a métodos para la producción de los isómeros tanto cis como trans de 1,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno,  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  ("HFC-1234 ze").

Por los propósitos de conveniencia, pero no a modo de limitación, los procedimientos de adición de hidrohálgeno y los procedimientos de cloración se describirán por separado a continuación.

#### PROCEDIMIENTO DE ADICIÓN DE HIDROHALÓGENO

La etapa de hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I) con un compuesto de fórmula (II) es susceptible de un gran número de condiciones de procesamiento específicas y las etapas de acuerdo con las enseñanzas contenidas en esta memoria, y todas estas variaciones están dentro del amplio alcance de la presente invención. Por ejemplo, la etapa de reacción puede comprender una reacción de adición en fase líquida o en fase gaseosa, ya sea catalizada o no catalizada, aunque se prefieren generalmente las reacciones catalizadas. Para realizaciones en las que  $X^1$  y  $X^2$  en la fórmula (I) se selecciona cada uno entre F, Cl, Br e I, con la condición de que  $X^1$  y  $X^2$  no sean los mismos, tal como cuando el compuesto es ClF, entonces se prefiere que la etapa de reacción comprenda exponer los reaccionantes, preferiblemente a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , en presencia de un catalizador, preferiblemente un óxido de un metal del grupo 6, por ejemplo  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Para realizaciones en las que  $X^1$  y  $X^2$  en la fórmula (I) son los mismos y se seleccionan entre F, Cl, Br e I, tal como cuando el compuesto es  $\text{Br}_2$ , entonces se prefiere que la etapa de reacción (a) comprenda exponer los reaccionantes, preferiblemente a una temperatura de  $-10^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$  en presencia de un disolvente. Se puede utilizar una amplia diversidad de disolventes tal como ácido acético, tetracloruro de carbono, cloroformo y diclorometano.

En formas de realización en las que la etapa de reacción (a) produce un compuesto de fórmula (III) en donde  $X^2$  no es en flúor, como sería el caso cuando la fórmula (II) es  $\text{Br}_2$ , entonces el compuesto resultante se somete a una fluoración. Se contempla que numerosas variaciones de las condiciones de fluoración son eficaces para los propósitos de la presente invención, y todas estas condiciones están dentro del amplio alcance de la invención. Se contempla que la fluoración puede tener lugar ya sea en la fase gaseosa o la fase líquida, a pesar de que generalmente se prefiere la fluoración en fase gaseosa. Para la fluoración en fase gaseosa se prefiere generalmente utilizar una fluoración en fase gaseosa catalizada, preferiblemente catalizada con Cr-óxido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  en presencia de HF, preferiblemente gas HF anhidro. En determinadas formas de realización preferidas, se utiliza un reactor de flujo para la reacción de fluoración. La reacción de fluoración generalmente produce un producto de reacción que comprende  $\text{CF}_3\text{CHX}^1\text{CH}_2\text{F}$ , en que  $X^1$  preferiblemente no es F.

En formas de realización altamente preferidas, la reacción de fluoración se produce sustancialmente de forma simultánea con la etapa (a) de reacción, por ejemplo, llevando a cabo la etapa (a) de reacción en presencia de fluoruro de hidrógeno y en las condiciones apropiadas tal como se describe en *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 28(4), 672-80, (1982).

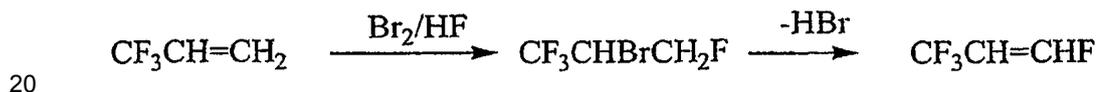
Se contempla que se pueden utilizar numerosas y variadas condiciones de reacción que no sean las condiciones preferidas específicamente descritas en esta memoria con un buen efecto para la etapa de reacción (a) a la vista de las enseñanzas contenidas en esta memoria.

Después de la etapa de reacción (a) o después de la etapa de fluoración (b) cuando está presente, la invención requiere exponer el compuesto de fórmula (III)  $\text{CF}_3\text{CHX}^1\text{CH}_2\text{F}$  a condiciones de reacción efectivas para producir un producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En formas de realización preferidas, la etapa de exposición comprende deshidrohalogenar el compuesto de fórmula (III), en la fase gaseosa y/o líquida. Aunque se contempla que se puedan utilizar numerosas etapas de deshidrohalogenación con un buen efecto de acuerdo con las enseñanzas contenidas en esta memoria, se prefiere en determinadas formas de realización que la etapa de deshidrohalogenación comprenda poner en contacto el compuesto de fórmula (III) con un catalizador a una temperatura relativamente elevada durante un tiempo suficiente para convertir el compuesto en 1,3,3,3-

- 5 tetrafluoropropeno. Para la deshidrobromación se prefiere generalmente que el compuesto de fórmula (III) se haga reaccionar en KOH acuoso en presencia de un catalizador. Determinadas reacciones de deshidrohalogenación comprenden introducir una corriente que contiene el compuesto de fórmula (III) en un reactor que contiene catalizador, preferiblemente un lecho de catalizador a base de hierro, más preferiblemente  $\text{FeCl}_3$ , mantenido a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  a  $400^\circ\text{C}$  y en condiciones para producir un tiempo de contacto de 2 segundos a 30 segundos. Preferiblemente, la presión de la reacción se mantiene a una presión de 100 kpa (0 psig) a 1480 kpa (200 psig). La etapa de exposición también puede llevarse a cabo de acuerdo con las enseñanzas de la Patente de EE.UU. N° 6.548.719 B1. la deshidrofluoración en fase gaseosa con un catalizador apropiado y a temperatura elevada también se puede realizar de acuerdo con los procesos según se describe en el documento US 5.986.151.
- 10 La etapa de exposición produce preferiblemente una corriente de producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, más preferiblemente comprende una proporción principal de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, e incluso más preferiblemente comprende al menos 45% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. El rendimiento de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno basado en la cantidad de compuesto (III) en la etapa de exposición es preferiblemente de al menos 60% (mol).
- 15 Cualquier subproducto contenido en la corriente de producto de reacción se puede separar en la medida deseada por medios conocidos tales como destilación, etc.

Una realización particular de la presente invención implica las etapas de reacción expuestas como el Esquema 1, a continuación:

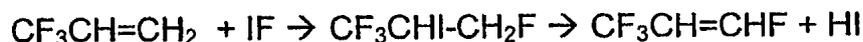
Esquema 1



- La solicitante señala que la realización de la invención representada en el Esquema 1 anterior puede, en determinados casos, producir como subproducto un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{X}^1$ , en donde  $\text{X}^1$  es un halógeno distinto de flúor, y que en determinadas formas de realización preferidas se puede preferir llevar a cabo la etapa adicional de hacer reaccionar un compuesto de este tipo, preferiblemente por deshidrohalogenación, para producir una fluoro-olefina deseable de la presente invención, a saber,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf). Por ejemplo, en el esquema arriba descrito, la primera reacción en determinadas realizaciones puede resultar en la producción de producir  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Br}$ , y que esto se puede deshidrobromar para producir HFO-12324yf.
- 25

- Otra forma de realización particular de la presente invención implica la adición de IF a través del doble enlace y la subsiguiente deshalogenación para dar  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ , según se representa en el Esquema 2 que figura a continuación:
- 30

Esquema 2



- De una manera similar a la descrita anteriormente en relación con el Esquema 1, la solicitante observa que la forma de realización de la invención representada en el Esquema 2 de arriba puede, en determinados casos, producir como subproducto un compuesto de fórmula  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{I}$ , y que en determinadas formas de realización preferidas puede ser preferible llevar a cabo la etapa adicional de hacer reaccionar un compuesto de este tipo, preferiblemente por deshidroyodación, para producir una fluoro-olefina deseable de la presente invención, a saber,  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf).
- 35

#### PROCEDIMIENTOS DE CLORACIÓN

- 40 La etapa de reacción (a) de acuerdo con esta forma de realización es una etapa de cloración que, en los aspectos generales, es susceptible de un gran número de condiciones de procesamiento específicas y las etapas de acuerdo con las enseñanzas contenidas en esta memoria, y todas estas variaciones están dentro del alcance amplio de la presente invención. Sin embargo, se prefiere particularmente que la etapa de reacción (a) comprenda una fotoclорación. Por lo tanto, la etapa de reacción (a) preferida comprende exponer los reaccionantes, preferiblemente en una fase líquida, a radiación ultravioleta, preferiblemente en el intervalo de 200 a 400 nm, ordenada en presencia
- 45

de un catalizador de cloración, preferiblemente un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub>. Los reaccionantes se llevan preferiblemente en un disolvente, más preferiblemente un disolvente clorado tal como CCl<sub>4</sub>. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 0°C a 300°C, e incluso más preferiblemente de 0°C a 300°C durante un tiempo de 0,5 horas a 70 horas, más preferiblemente de 0,5 horas a 48 horas. El producto de reacción, que comprende un compuesto de fórmula (II), puede entonces opcionalmente ser sometido a una o más etapas de separación, tal como destilación, para separar los subproductos no deseados y producir una corriente relativamente concentrada en compuestos de la fórmula (II).

El compuesto de fórmula (II) procedente de la etapa de reacción (a) es sometido a fluoración, después de la o las etapas de separación opcionales. Se contempla que numerosas variaciones de las condiciones de fluoración sean eficaces para los propósitos de la presente invención, y todas estas condiciones están dentro del amplio alcance de la invención. Se contempla que la fluoración pueda tener lugar ya sea en la fase gaseosa o la fase líquida, a pesar de que generalmente se prefiere la fluoración en fase gaseosa. Para la fluoración en fase gaseosa se prefiere generalmente utilizar una fluoración en fase gaseosa catalizada, preferiblemente catalizada por Cr-óxido (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a una temperatura de 250°C a 500°C, e incluso más preferiblemente de 250°C a 400°C en presencia de HF, preferiblemente gas HF anhidro. En determinadas formas de realización, se utiliza un reactor de flujo para la reacción de fluoración, y la reacción se lleva a cabo preferiblemente en condiciones para producir un tiempo de contacto de 1 segundo a 50 segundos, e incluso más preferiblemente de 5 segundos a 50 segundos. La reacción de fluoración produce generalmente un producto de reacción que comprende un compuesto de la fórmula (III) CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>F.

Se apreciará que en determinadas formas de realización preferidas, la reacción de fluoración se puede producir de forma sustancialmente simultánea con la etapa (a) de la reacción, por ejemplo llevar a cabo la etapa (a) de la reacción en presencia de fluoruro de hidrógeno y en las condiciones apropiadas.

Después de la etapa de reacción (a) y la etapa de fluoración (b), esta forma de realización de la presente invención incluye preferiblemente exponer el compuesto de fórmula (III) CF<sub>3</sub>CHClCH<sub>2</sub>F a condiciones de reacción eficaces para producir un producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En formas de realización preferidas, la etapa de exposición comprende deshidroclorar el compuesto de fórmula (III), en la fase gaseosa y/o líquida. Aunque se contempla que se pueden utilizar numerosas etapas de deshidrocloración con un buen efecto de acuerdo con las enseñanzas contenidas en esta memoria, se prefiere en determinadas formas de realización que la etapa de deshidrocloración comprenda poner en contacto el compuesto de fórmula (III) con un catalizador a una temperatura relativamente elevada durante un tiempo suficiente para convertir el compuesto en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Preferiblemente, la reacción de deshidrocloración comprende introducir una corriente que contiene el compuesto de fórmula (III) en un reactor que contiene el catalizador, preferiblemente un lecho de catalizador basado en hierro, más preferiblemente FeCl<sub>3</sub>, mantenido a una temperatura de 200°C a 400°C y bajo condiciones para producir un tiempo de contacto de 2 segundos a 50 segundos, y más preferiblemente de 20 segundos a 30 segundos. Preferiblemente, la presión de reacción es de 101 kpa (0 psig) a 1480 kpa (200 psig). La etapa de exposición también puede llevarse a cabo de acuerdo con las enseñanzas de la patente de EE.UU. N° 6.548.719 B1. Una deshidrocloración en fase gaseosa con un catalizador apropiado y a temperatura elevada también se puede realizar de acuerdo con los procesos según se describe en el documento US 5.986.151.

La etapa de exposición produce preferiblemente una corriente de producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, más preferiblemente comprende una proporción importante de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, e incluso más preferiblemente comprende al menos 50% en peso de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. El rendimiento de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno basado en la cantidad de compuesto (III) en la etapa de exposición es preferiblemente de al menos 60% (mol).

Cualesquiera subproductos contenidos en las corrientes de productos de reacción de cualquiera de las formas de realización de la presente invención generalmente se pueden eliminar en la medida deseada por medios conocidos, tales como destilación, etc.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención. Cabe señalar, sin embargo, que la invención no está limitada a los detalles específicos establecidos en los ejemplos. Todos los isómeros (cis y trans) de CF<sub>3</sub>CH=CFH están dentro del alcance de la invención.

## 50 EJEMPLOS

### Ejemplo 1

**Síntesis de CF<sub>3</sub>CH=CHF a partir de Br<sub>2</sub> y HF (BrF) y CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>**

- 5  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  (0,5 mol) se hace reaccionar con  $\text{Br}_2$  (0,4 mol) y HF (50 mol) en un autoclave monel revestido de teflon a  $-30^\circ\text{C}$  hasta  $-60^\circ\text{C}$  en presencia de aproximadamente 0,005 mol de  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{SbF}_5$  como catalizador. El tiempo de reacción era de aproximadamente 10 a 30 min a esa temperatura y luego de 1 h a temperatura ambiente. Los productos de reacción se extraen en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El producto principal era  $\text{CF}_3\text{CHBrCH}_2\text{F}$  (55%), el subproducto era principalmente  $\text{CF}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$  (40%).  $\text{CF}_3\text{CHBrCH}_2\text{F}$  se aisló luego mediante destilación que después se deshidrobromó haciéndolo pasar sobre un lecho de catalizador que consistía en aproximadamente 50 g de carbón activado a  $525^\circ\text{C}$  con un tiempo de contacto de 20 a 30 segundos para producir un producto de reacción que contiene  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$  en un rendimiento de aproximadamente 95%.

### Ejemplo 2

#### 10 Síntesis de $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ a partir de IF y $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

- 15  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  se hace reaccionar con IF (formado por la reacción de  $\text{I}_2$  e  $\text{IF}_5$  o  $\text{I}_2$  y HF) en relaciones apropiadas y bajo condiciones eficaces para producir  $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{F}$ , que luego se deshidroyodó en condiciones eficaces para producir un producto de reacción que contenía  $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ , preferiblemente en un rendimiento de aproximadamente 95%.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:
- 5 a) hacer reaccionar un compuesto de fórmula (I)  $X^1X^2$  con un compuesto de fórmula (II)  $CF_3CH=CH_2$  para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III)  $CF_3CHX^1CH_2X^2$ , en que  $X^1$  y  $X^2$  se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo;
- b) cuando  $X^2$  en la fórmula (III) no es flúor, fluorar el compuesto de fórmula (III) para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III), en que  $X^1$  es como se describe arriba y  $X^2$  es flúor; y
- c) exponer dicho compuesto de fórmula (III) a condiciones de reacción efectivas para convertir dicho compuesto de fórmula en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que  $X^1$  y  $X^2$  en la fórmula (I) se seleccionan en cada caso de F, Cl, Br e I y en el que  $X^1$  y  $X^2$  no son iguales.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha etapa (a) de la reacción comprende hacer reaccionar dicho compuesto de fórmula (I) con dicho compuesto de fórmula (II) a una temperatura de 0°C a 250°C en presencia de un catalizador.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que dicho catalizador comprende un óxido de un metal del grupo 6.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicho catalizador comprende  $V_2O_5$ .
6. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicho compuesto de fórmula (I) comprende ClF.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que  $X^1$  y  $X^2$  en la fórmula (I) son en cada caso iguales y se seleccionan de F, Cl, Br e I.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la etapa (a) de la reacción comprende hacer reaccionar dicho compuesto de fórmula (I) con dicho compuesto de fórmula (II) a una temperatura de -10°C a 10°C en presencia de un disolvente.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa (a) de reacción y dicha etapa (b) de fluoración se producen sustancialmente de forma simultánea.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de exposición comprende deshidrohalogenar el compuesto de fórmula (III).
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que  $X^1$  y  $X^2$  en la fórmula (I) son en cada caso iguales y se seleccionan de F, Cl, Br e I.
12. Un procedimiento para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, que comprende:
- 30 a) hacer reaccionar cloro con un compuesto de fórmula (I)  $CH_3CH=CH_2$  para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (II)  $CCl_3CHClCH_2Cl$ ;
- b) fluorar el compuesto de fórmula (II) para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III)  $CF_3CHClCH_2F$ ; y
- 35 c) exponer dicho compuesto de fórmula (III) a condiciones de reacción efectivas para convertir dicho compuesto de fórmula (III) en 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicha etapa de exposición comprende exponer dicho compuesto de fórmula (III) en un reactor a un catalizador basado en Fe.
14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicha etapa de exposición comprende introducir dicho compuesto de fórmula (III) en un reactor que contiene una sal de Fe.

15. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicha etapa de reacción a) comprende exponer dicho cloro y dicho compuesto de fórmula (I) a radiación UV.
16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicha reacción de etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de 0°C a 300°C.
- 5 17. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicha etapa de reacción comprende hacer reaccionar cloro y dicho compuesto (I) en presencia de un catalizador que comprende Au y un óxido de Ti.
18. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que dicha etapa de reacción a) es una reacción en fase líquida y en el que CCl<sub>4</sub> es un disolvente para dicha reacción en fase líquida.
19. Un procedimiento para la síntesis de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que comprende:
- 10 a) hacer reaccionar uno o más compuestos de fórmula (I) X<sup>1</sup>X<sup>2</sup> con un compuesto de fórmula (II) CF<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de fórmula (III) CF<sub>3</sub>CHX<sup>1</sup>CH<sub>2</sub>X<sup>2</sup>, en que X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> se seleccionan, cada uno independientemente, del grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo, con la condición de que X<sup>1</sup> en la fórmula (III) sea flúor y de que X<sup>2</sup> en la fórmula (III) sea un halógeno distinto de flúor; y
- 15 b) exponer dicho compuesto de fórmula (III) a condiciones de reacción efectivas para convertir dicho compuesto de fórmula en 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicha etapa de exposición b) comprende deshidrohalogenación.
21. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que X<sup>1</sup> en la fórmula (I) es F y X<sup>2</sup> en la fórmula (I) es I.
22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que dicha etapa de exposición b) comprende deshidroyodación.