

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 348**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2007 E 07837711 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2066604**

54 Título: **Procedimiento de deshidrofluoración para fabricar hidrofluoroolefinas**

30 Prioridad:

**05.09.2006 US 842425 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.08.2015**

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 2 543 348 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 deshidrofluoración para fabricar hidrofluoroolefinas

**Información de antecedentes**

Campo de la descripción

- 5 Esta descripción se refiere en general a procedimientos para la producción de olefinas fluoradas.

Descripción de la técnica relacionada

10 La industria de refrigeración ha estado trabajando durante las últimas décadas para encontrar refrigerantes de sustitución para los clorofluorocarbonos (CFCs) que agotan el ozono y los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs) que son eliminados como resultado del Protocolo de Montreal. La solución para la mayoría de los productores de refrigerantes ha sido la comercialización de refrigerantes hidrofluorocarbonos (HFC). Los nuevos refrigerantes HFC, siendo HFC-134a el más ampliamente utilizado en la actualidad, tienen potencial cero de agotamiento del ozono y por tanto no se ven afectados por la eliminación reguladora actual como resultado del Protocolo de Montreal.

15 Además de los problemas sobre el agotamiento del ozono, el calentamiento global es otro problema ambiental. Por tanto, hay una necesidad de composiciones de transferencia de calor que tengan no solamente bajos potenciales de agotamiento del ozono, sino también bajos potenciales de calentamiento global. Ciertas hidrofluoroolefinas cumplen con ambos objetivos. Por tanto hay una necesidad de procedimientos de fabricación que proporcionen hidrocarburos halogenados y fluoroolefinas que no contengan cloro y tengan también potencial de calentamiento global más bajo que los productos de refrigeración comerciales actuales.

20 Un procedimiento para preparar, entre otros, 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno y 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno por deshidrofluoración se enseña por Knunyants et al. en Bull. Acad. Sci. USSR, 1960, páginas 1312-1317.

El documento WO 03/027051 describe un procedimiento para fabricar fluoroolefinas de este tipo por deshidrohalogenación en presencia de un hidróxido de metal alcalino y un catalizador de transferencia de fase.

**Descripción de la invención**

25 Los números de grupo correspondientes a columnas dentro de la tabla periódica de los elementos usan la convención "Nueva Notación" como se ve en el CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000-2001).

30 Como se usan aquí, las expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de las mismas se destinan a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, método, artículo, o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado a solo esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a tal proceso, método, artículo, o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de las siguientes situaciones: A es verdadera (o presente) y B es falsa (o no presente), A es falsa (o no presente) y B es verdadera (o presente), y tanto A como B son verdaderas (o presentes).

35 También, el uso de "un o uno" o "una" se utilizan para describir elementos y componentes descritos en la presente memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar una idea general del alcance de la invención. Esta descripción debe ser leída para incluir uno o al menos uno, y el singular incluye también el plural a menos que sea obvio que se entiende lo contrario.

40 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto ordinario en la técnica a la que esta invención pertenece. Aunque en la práctica o pruebas de realizaciones de la presente invención se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en la presente memoria se incorporan por referencia en su totalidad, a menos que se cite un texto particular. En caso de conflicto, la presente memoria descriptiva, incluyendo definiciones, será la de control. Además, los materiales, métodos, y ejemplos son ilustrativos únicamente y no se pretende que sean limitantes.

45 Se describe un procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas de estructura  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHY}$ , en donde Y puede ser H o F, que comprende hacer reaccionar al menos un fluoropropano reaccionante de estructura  $\text{CF}_3\text{CFXCFY}'\text{H}$ , en donde X puede ser F o H, e Y' puede ser F o H, siempre que tanto X como Y' no sean ambos F, con una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso, no alcohólico, seleccionado del grupo que consiste en cetonas y alquil- y aril-éteres, y en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

50 En algunas realizaciones, las hidrofluoroolefinas producidas por las realizaciones descritas son 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (HFC-1225ye) (ambos isómeros) y 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234yf), teniendo cada

una potencial cero de agotamiento de ozono y bajo potencial de calentamiento global y se han identificado como potenciales refrigerantes.

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

10 La base en la disolución acuosa básica se selecciona del grupo que consiste en hidróxido, óxido, carbonato o sales de fosfato de metales alcalinos, alcalinotérreos y sus mezclas. En una realización, las bases que se pueden usar incluyen hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, óxido de magnesio, óxido cálcico, carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato sódico, fosfato potásico, o sus mezclas.

15 El disolvente no acuoso no alcohólico se selecciona del grupo que consiste en cetonas y alquil- y aril-éteres. Dichos grupos alquilo pueden ser cíclicos o acíclicos y grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. En otra realización, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metiletacetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, anisol, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, dioxano, diglima, triglima, tetraglima, y sus mezclas. Los disolventes preferidos incluyen 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, dioxano, diglima, y tetraglima.

20 Como se usa en la presente memoria, se pretende que catalizador de transferencia de fase signifique 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. Aunque diversos catalizadores de transferencia de fase pueden funcionar de diferentes maneras, su mecanismo de acción no es determinante de su utilidad en la presente invención siempre que el catalizador de transferencia de fase facilite la reacción de deshidrofluoración.

25 El catalizador de transferencia de fase se selecciona del grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos, polialquilenglicoles, y sus mezclas.

Como se usa en la presente memoria, criptandos son cualesquiera de una familia de ligandos multidentados bi- y policíclicos para una variedad de cationes.

30 En una realización, el procedimiento es para la fabricación de 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (HFC-1225ye) por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HFC-236cb). HFC-1225ye puede existir como dos isómeros configuracionales, *E*, o *Z*. HFC-1225ye como se usa en esta memoria se refiere a los isómeros *E*-HFC-1225ye (CAS RN 5595-10-8) o *Z*-HFC-1225ye (CAS RN 5528-43-8) así como a combinaciones o mezclas cualesquiera de tales isómeros. En otra realización, el procedimiento es para la fabricación de 1,2,3,3,3-pentafluoro-1-propeno (HFC-1225ye) por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea). En otra realización más, se proporciona el procedimiento para la fabricación de 2,3,3,3-tetrafluoro-1-propeno (HFC-1234yf) a partir de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb). Como se usa en la presente memoria, el término fluoropropano incluye cada uno de 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano y 1,1,1,2,3-pentafluoropropano.

40 En una realización, el fluoropropano es 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HFC-236cb) que puede ser producido por muchos métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede preparar HFC-236cb por reacción de tetrafluoroetileno con difluorometano en presencia de un catalizador ácido de Lewis. En otra realización, el fluoropropano es 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea) que puede ser producido por muchos métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede preparar HFC-236ea por hidrogenación de hexafluoropropileno fácilmente disponible.

45 En una realización, la deshidrofluoración de fluoropropano se logra usando una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso, no alcohólico, en el que el fluoropropano es miscible al menos parcialmente. En una realización, la base en la disolución acuosa básica incluye hidróxidos y óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o sus mezclas, que pueden incluir sin limitación hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, óxido de magnesio, óxido cálcico, carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato sódico, fosfato potásico, o sus mezclas.

50 La cantidad de base (en la disolución acuosa básica) requerida para convertir un fluoropropano en una hidrofluoroolefina es aproximadamente la cantidad estequiométrica o aproximadamente 1 mol de base a un mol de fluoropropano. En una realización, puede ser deseable (por ejemplo, para aumentar la velocidad de reacción) utilizar una relación de base a fluoropropano superior a uno. En algunas realizaciones se deben evitar grandes excesos de base (en la disolución acuosa básica) porque puede ocurrir una reacción adicional de la hidrofluoroolefina deseada. Por tanto, en algunas realizaciones, puede ser necesario utilizar una cantidad de base (en la disolución acuosa básica) que es ligeramente inferior a la estequiométrica con el fin de minimizar las reacciones secundarias. Por tanto, en una realización, la relación molar de base (en la disolución acuosa básica) a fluoropropano es de 0,75:1 a

10:1. En otra realización, la relación molar de base (en la disolución acuosa básica) a fluoropropano es de 0,9:1 a 5:1. En otra realización más, la relación molar de base a fluoropropano es de 1:1 a 4:1.

5 En una realización, la deshidrofluoración se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura en el que el fluoropropano se deshidrofluorará. En una realización, tales temperaturas pueden ser de 20°C a 150°C. En otra realización, la reacción se realiza en el intervalo de 30°C a 110°C. En otra realización más, la reacción se realiza en el intervalo de 40°C a 90°C. La presión de reacción no es crítica. La reacción se puede realizar a presión atmosférica, presión super-atmosférica, o a presión reducida. En una realización, la reacción se realiza a presión atmosférica.

10 En una realización, una base sólida (por ejemplo, KOH, NaOH, LiOH o sus mezclas) se disuelve en agua, o alternativamente, una disolución concentrada de una base (por ejemplo, hidróxido potásico acuoso al 50% en peso) se diluye a la concentración deseada con agua. El disolvente no acuoso no alcohólico para el método se añade después con agitación bajo condiciones por lo demás ambientales. En una realización, un disolvente para la reacción puede ser un nitrilo, éter, amida, cetona, sulfóxido, éster de fosfato, o sus mezclas. En otra realización, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en acetonitrilo, adiponitrilo, 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, dioxano, diglima, tetraglima, perfluorotetrahidrofurano, y sus mezclas.

15 En una realización, la base no tiene que ser muy soluble en el disolvente. Una cierta cantidad de un catalizador de transferencia de fase se puede añadir al disolvente para la reacción en cantidades que mejoran la solubilidad de la base en ello. En una realización, la cantidad de catalizador de transferencia de fase usado será de 0,001 a 10 por ciento en moles basado en la cantidad total de base presente. En otra realización, la cantidad de catalizador de transferencia de fase usado será de 0,01 a 5 por ciento en moles basado en la cantidad total de base presente. En otra realización más, la cantidad de catalizador de transferencia de fase usado será de 0,05 a 5 por ciento en moles basado en la cantidad total de base presente. En una realización de la invención, una fase acuosa o inorgánica está presente como consecuencia de la base y una fase orgánica está presente como resultado del fluoropropano y del disolvente no acuoso no alcohólico.

20 En algunas realizaciones, el catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro. En una realización, el catalizador de transferencia de fase se selecciona del grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos y polialquilenglicoles y sus mezclas y derivados.

25 Los éteres corona son moléculas cíclicas en las que los grupos éter están conectados por enlaces dimetileno; los compuestos forman una estructura molecular que se cree que es capaz de "recibir" o retener el ion metálico alcalino del hidróxido y facilitar de ese modo la reacción. En algunas realizaciones se prefiere combinar catalizadores de transferencia de fase de éteres corona con ciertas bases usadas en las disoluciones acuosas básicas. En una realización, los éteres corona incluyen 18-corona-6, se usa en combinación con disolución acuosa básica de hidróxido potásico; 15-corona-5, se usa en combinación con disolución acuosa básica de hidróxido sódico; 12-corona-4, se usa en combinación con disolución acuosa básica de hidróxido de litio. Derivados de los éteres corona anteriores son también útiles, por ejemplo dibenzo-18-corona-6, dicitlohexano-18-corona-6, y dibenzo-24-corona-8 así como 12-corona-5. Otros poliéteres particularmente útiles en combinación con disolución acuosa básica preparada a partir de compuestos de metales alcalinos, y especialmente para el litio, se describen en la patente de U.S. No. 4.560.759. Otros compuestos análogos a los éteres corona y útiles para la misma finalidad son compuestos que difieren en la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donantes, particularmente N o S, tales como hexametil-[14]-4,11-dieno<sub>N4</sub>.

30 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 procedimiento de la presente invención; tales compuestos se pueden representar mediante las fórmulas II y III siguientes:



50 en donde 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 aralquilo, y X<sup>-</sup> se selecciona del 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> and PO<sub>4</sub>. Ejemplos específicos de estos compuestos incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltriocetilamonio, cloruro de tetra-n-butilamonio, bromuro de tetra-n-butilamonio, sulfato 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 incluyen los 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 bi[tris(dimetilamino)fosfina]iminio, y cloruro de tetrakis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio; se ha descrito también que los dos últimos compuestos son estables en presencia de hidróxido sódico concentrado caliente y, por tanto, pueden ser particularmente útiles.

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



5 en donde  $R^5$  es un grupo alquileo que contiene dos o más carbonos; cada uno de los grupos  $R^6$  y  $R^7$ , que pueden ser iguales o diferentes, es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, o un grupo aralquilo, y  $t$  es un número entero igual o superior a 2. Tales compuestos incluyen, por ejemplo, glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol, y monoalquil-éteres tales como monometil-, monoetil-, monopropil- y monobutil-éteres de tales glicoles, di-alquil-éteres tales como éter dimetilico de tetraetilenglicol, éter dimetilico de pentaetilenglicol, feniléteres, benciléteres, y polialquilenglicoles tales como éter dimetilico de poli(etilenglicol) (peso molecular medio de aproximadamente 300), éter dibutílico de poli(etilenglicol) (peso molecular medio de aproximadamente 300), y éter dimetilico de poli(etilenglicol) (peso molecular medio de aproximadamente 400). Entre ellos, se prefieren los compuestos en los que ambos  $R^6$  y  $R^7$  son grupos alquilo, grupos arilo o grupos aralquilo.

15 En otras realizaciones, los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la presente invención como catalizadores de transferencia de fase. Estos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman 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 de nitrógeno con cadenas de grupos ( $-OCH_2CH_2-$ ) 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 Cryptand™ 222 y Kryptofix™ 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.

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

30 En algunas realizaciones, el proceso de deshidrofluoración se realiza por técnicas de lotes, y en otras realizaciones deshidrofluoración en modo continuo de operación. En una realización, en el modo por lotes, los componentes descritos anteriormente se combinan en un recipiente adecuado durante un tiempo suficiente para convertir al menos una parte del fluoropropano en hidrofluoroolefina y luego la hidrofluoroolefina se recupera de la mezcla de reacción.

35 En otra realización, en un modo continuo de operación, el recipiente de reacción se carga con la disolución acuosa básica, el disolvente no acuoso no alcohólico, y el catalizador de transferencia de fase y el fluoropropano se alimentan al reactor. Al recipiente de reacción se ajusta un condensador enfriado a una temperatura suficiente para producir el reflujo del fluoropropano, pero permite a la hidrofluoroolefina salir del recipiente de reacción y ser recogida en un recipiente apropiado tal como una trampa fría.

### Ejemplos

Los conceptos descritos en la presente memoria se describen adicionalmente en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

#### 40 Ejemplo 1

El ejemplo 1 demuestra la deshidrofluoración de HFC-236ea a HFC-1225ye.

45 Un matraz de tres bocas de 2 L se equipó con un condensador de agua helada, termopar y un agitador mecánico. La salida del condensador se conectó en serie a un tubo de secado de  $CaSO_4$ , un tubo de secado de tamices moleculares, y una trampa de acero inoxidable sumergida en hielo seco/acetona. Un burbujeador purgado con nitrógeno a la salida de la trampa de acero inoxidable evitaba la contaminación por humedad del producto atrapado.

50 El matraz se cargó con agua (810 ml), tetrahidrofurano (250 ml), gránulos de hidróxido potásico (442 g, 56,1 moles), y Aliquat™ 336 (6,74 gm,  $1,67 \times 10^{-2}$  moles). El pH de la disolución acuosa básica fue aproximadamente 13. Dos fases estaban presentes en el matraz. Mientras se agitaba vigorosamente, se añadía HFC-236ea a una velocidad de 174 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) a 291 sccm. Se recogieron aproximadamente 1080 g de producto sin purificar, que contenía 93,1% de Z-1225ye, 1,1% de E-1225ye, y 5,4% de HFC-236ea sin reaccionar. Los isómeros 1225ye se pueden separar de otros componentes en la mezcla de reacción a través de cualquier número de técnicas de separación, incluyendo destilación fraccionada.

## Ejemplo 2

El ejemplo 2 demuestra la deshidrofluoración de HFC-236ea a HFC-1225ye usando un patrón interno para comprobar el balance de masa.

- 5 En esta reacción se co-alimentó  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$  con HFC-236ea como estándar interno para medir el rendimiento instantáneo de Z- y E-1225ye. Se instaló un matriz de tres bocas de 500 ml como en el ejemplo 1. Una ampolla de muestras se instaló también para medir la concentración del gas que sale del reactor. El matraz se cargó con agua (200 ml), tetrahidrofurano (60 ml), gránulos de hidróxido potásico (132 g, 0,0868 moles), y Aliquat™ 336 (1,68 gm,  $4,17 \times 10^{-3}$  moles). El pH de la disolución acuosa básica fue aproximadamente 13. Dos fases estaban presentes en el matraz.
- 10 Mientras se agitaba a 300-500 rpm, se co-alimentaba  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$  (10 sccm) con HFC-236ea (91 ó 175 sccm) durante 6,25 horas. La concentración de componentes de alimentación y productos se analizó periódicamente para determinar el rendimiento instantáneo de productos. Después de 2,13 horas, la composición de alimentación contenía 12% en moles de  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$  y 88% en moles de HFC-236ea, mientras que el efluente contenía 11% en moles de  $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ , 12% en moles de HFC-236ea, 76% en moles de Z-1225ye, y 1% en moles de E-1225ye. El balance de masa fue alto y el rendimiento de un solo paso a Z-1225ye fue 86%.
- 15

## Ejemplo 3

El ejemplo 3 demuestra la deshidrofluoración de HFC-245eb a HFC-1234yf.

- 20 Un matraz de tres bocas de 2 L se equipó con un condensador de agua helada, termopar, y agitador de hélice. El efluente del condensador se hizo pasar a través de un secador de  $\text{CaSO}_4$  y después a través de tamices moleculares activados y una trampa de acero inoxidable con tubo de inmersión sumergido en hielo seco/acetona. Un burbujeador de aceite Krytox® a la salida de la trampa de acero inoxidable evitaba la contaminación por humedad del producto atrapado.

- 25 El matraz se cargó con agua (736 ml), THF (200 ml), gránulos de KOH (180 g, 3,21 moles), y Aliquat™ 336 (3,13 gm,  $7,74 \times 10^{-3}$  moles). Mientras se agitaba enérgicamente, se añadió  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  a una velocidad de aproximadamente 100 sccm. El pH de la disolución acuosa básica fue aproximadamente 13. Dos fases estaban presentes en el matraz. Se recogieron aproximadamente 247 g de producto sin purificar que contenía 96,1% de 1234yf, 0,5% de Z-1234ze, 0,1% de E-1234ze y 2,9% de  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  sin reaccionar. Muy poco desprendimiento de calor se observó durante la alimentación de  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ .

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la fabricación de hidrofluoroolefinas de estructura  $CF_3CF=CHY$ , en donde Y puede ser H o F, que comprende hacer reaccionar al menos un fluoropropano reaccionante de estructura  $CF_3CFXCFY'H$ , en donde X puede ser F o H, e Y' puede ser F o H, siempre que X e Y' no sean ambos F, con una disolución acuosa básica en presencia de un disolvente no acuoso no alcohólico, seleccionado del grupo que consiste en cetonas y alquil- y aril-éteres, y en presencia de un catalizador de transferencia de fase.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el pH de la disolución acuosa básica es mayor que 8.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el pH de la disolución acuosa básica está comprendido entre 10 y 13.
- 10 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la disolución acuosa básica se prepara a partir de una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, óxido de magnesio, óxido cálcico, carbonato sódico, carbonato potásico, fosfato sódico, fosfato potásico, y sus mezclas.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el catalizador de transferencia de fase se selecciona del grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos, polialquilenglicoles, y sus mezclas.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde Y es F, X es F, e Y' es H, o en donde Y es F, X es H, e Y' es F, o en donde Y es H, X es H e Y' es H.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el catalizador de transferencia de fase es 18-corona-6, 15-corona-5, una sal de amonio cuaternario o sus mezclas.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde la base en la disolución acuosa básica es hidróxido potásico y el catalizador de transferencia de fase es 18-corona-6, cloruro de metiltrioctilamonio o sus mezclas.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la deshidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura de 20°C a 150°C.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el disolvente no acuoso no alcohólico se selecciona del grupo que consiste en 2-metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, dioxano, diglima, tetraglima, y sus mezclas.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la relación molar de base en la disolución acuosa básica a fluoropropano es de 0,75:1 a 10:1.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la relación molar de base a fluoropropano es de 1:1 a 4:1.