



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 543 408

51 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01) C07C 17/269 (2006.01) C07C 17/272 (2006.01) C07C 17/358 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 29.04.2005 E 05744032 (3)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 20.05.2015 EP 1740521

(54) Título: Procedimiento para síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno

(30) Prioridad:

29.04.2004 US 567429 P 29.04.2004 US 567426 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 19.08.2015

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, SUDIP; VAN DER PUY, MICHAEL y MA, JING JI

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Campo de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

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, CF₃CH=CHF, (HFO-1234ze).

Antecedentes de la invención

Se sabe que los tetrafluoropropenos son útiles como monómeros en la preparación de diversos homopolímeros y copolímeros. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 3.472.826 describe tetrafluoropropeno como comonómero en la producción de polietileno. La Solicitud de Patente de EE.UU. Nº de Serie 10/694.273, que se cedió al cesionario de la presente invención, describe el uso de CF₃CH=CFH como refrigerante con potencial de calentamiento global bajo y también como agente formador de burbujas para uso en relación a la formación de diversos tipos de espumas. Además, CF₃CH=CFH también se puede funcionalizar a diversos compuestos útiles como compuestos intermedios para preparar productos químicos industriales.

Se conocen diversos métodos para preparar compuestos de tetrafluoropropeno. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 6.548.719 B1 describe en general la producción de un amplio intervalo de fluoroolefinas por deshidrohalogenación, en presencia de un catalizador de transferencia de fases, un compuesto de fórmula $CF_3C(R^1_aR^2_b)C(R^3_cR^4_d)$ con al menos un hidróxido de metal alcalino, donde los sustituyentes R son como se define en la patente, siempre que haya al menos un hidrógeno y un halógeno en átomos de carbono adyacentes. Esta patente, al tiempo que 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.

La preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno se describe en la Patente de EE.UU. Nº 5.986.151. Esta patente describe un procedimiento que comprende la deshidrofluoración catalítica de CF₃CH₂CF₂H en la fase gas para proporcionar CF₃CH=CHF. La preparación de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno también se describe en la Patente de EE.UU. Nº 6.124.510. Esta patente también describe un procedimiento que comprende deshidrofluoración catalítica de CF₃CH₂CF₂H en la fase gas. Cada una de estas patentes presenta la desventaja de estar limitada por el requerimiento de aislar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano ("245fa") como agente reaccionante de partida, que puede no ser deseable por razones de coste, disponibilidad y/o de otro modo.

Se conocen otros diversos métodos para preparar compuestos de tetrafluoropropeno. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 2.931.840 describe una reacción que implica la pirólisis de cloruro de metilo con tetrafluoroetileno o alternativamente de cloruro de metilo con clorodifluorometano-tetrafluoroetileno. Aunque esta patente indicó que este procedimiento es capaz de producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, no hay indicio de que el procedimiento sea eficaz para producir 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Además, los solicitantes han llegado a apreciar que el procedimiento descrito en esta patente presenta la desventaja de requerir en cada caso el uso de cloruro de metilo como agente reaccionante. Más en particular, será relativamente difícil retirar el cloruro de metilo no reaccionado de la corriente de producto de reacción puesto que el punto de ebullición del cloruro de metilo (-24°C) está relativamente próximo al punto de ebullición del 2,3,3,3-tetrafluoropropeno deseado (-28°C).

La producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno por una reacción de pirólisis también se describe en la Patente de EE.UU. Nº 4.086.407. El procedimiento descrito en esta patente presenta la desventaja de requerir el uso de un compuesto relativamente complejo y no común, es decir, 1-trifluorometil-1,2-trifluorociclobutano, como el material de partida para la reacción de pirólisis. Además, como la Patente de EE.UU. Nº 2.931.840 descrita anteriormente, la patente '407 no describe que el procedimiento sea eficaz para la producción de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La patente internacional WO 01/07384 describe procedimientos para la producción de fluorocarbonos alifáticos.

Sumario de la invención

Los solicitantes han descubierto un procedimiento para la síntesis de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno que supera al menos las deficiencias de la técnica anterior observadas anteriormente.

Los procedimientos de la presente invención de acuerdo con una realización comprenden en general (a) hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (I) CF_3X^1 con un compuesto de la fórmula (II) $CX^2H=CHX^3$, en la que X^1 se selecciona del grupo que consiste en: cloro, bromo y yodo y X^2 y X^3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo, para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de la fórmula (III) $CF_3CH=CHX^3$, en la que X^3 es como se describió anteriormente y (b) cuando X^3 en la fórmula (III) no es flúor, fluorar el compuesto de la fórmula (III) para producir 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Para los fines de conveniencia pero no a modo de limitación, los procedimientos de acuerdo con esta realización se refieren a veces en la presente memoria como "el procedimiento de adición de hidrohalógeno".

La presente invención se refiere así a procedimientos para la producción de CF₃CH=CFH que son susceptibles de extrapolación a partir de materiales de partida fácilmente disponibles y relativamente económicos.

Descripción detallada de realizaciones preferidas.

La presente invención se refiere a métodos para la producción de los dos isómeros cis y trans de 1,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno, CF₃CH=CHF ("HFO-1234 ze").

Para los fines de conveniencia, pero no a modo de limitación, los procedimientos de adición de hidrohalógeno y los procedimientos de pirólisis se describirán por separado a continuación.

Procedimiento de adición de hidrohalógeno.

5

25

35

45

50

La etapa de hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (I) con un compuesto de la fórmula (II) es susceptible de un gran número de condiciones de tratamiento específicas y etapas según las técnicas contenidas en la presente memoria y todas esas variaciones están dentro del amplio alcance de la presente invención. En general se prefiere que la etapa de la reacción comprenda una reacción de fase líquida, preferiblemente llevada a cabo en un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen: metanol, etanol, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilformamida y similares. La temperatura de la reacción es preferiblemente de 5°C a 250°C y más preferiblemente de 75°C a 125°C. También se prefiere en general que la reacción tenga lugar en presencia de un catalizador, preferiblemente Pd/C o una mezcla de 1% a 10% de Pd y 99% a 90% de Cu sobre carbono activado. La presión de la reacción se mantiene preferiblemente de 115 kPa (2 psig) a 791 kPa (100 psig). Esta reacción se puede llevar a cabo en muchas realizaciones como describe en general *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry* (1.999), (11), 2.481 -2.484. En algunas realizaciones, la reacción se puede realizar en un autoclave, añadiéndose NaOH o similar para neutralizar el HCl subproducto.

En realizaciones en que la etapa (a) de la reacción produce un compuesto de la fórmula (III) en el que X³ no es flúor, entonces el compuesto resultante se somete a una reacción de fluoración. Se considera que son eficaces numerosas variaciones de las condiciones de fluoración para los fines de la presente invención y todas esas condiciones están dentro del amplio alcance de la invención. Se considera que la floración puede tener lugar en fase gas o líquida, aunque en general se prefiere fluoración en fase gas. Para fluoración en fase gas, se prefiere en general utilizar una fluoración en fase gas catalizada, preferiblemente una catalizada con óxido de Cr (Cr₂O₃) a una temperatura de desde 250°C a 500°C en la presencia de HF, preferiblemente gas HF anhidro. En algunas realizaciones preferidas, se usa un reactor de flujo para la reacción de fluoración. La reacción de fluoración en general produce un producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno.

30 En algunas realizaciones, la reacción de fluoración puede tener lugar sustancialmente de manera simultánea a la reacción de la etapa (a), por ejemplo conduciendo la reacción de la etapa (a) en presencia de fluoruro de hidrógeno y en las condiciones apropiadas.

La etapa (a) de reacción, junto con la etapa (b) de fluoración cuando está presente, produce preferiblemente una corriente de producto de reacción que comprende 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, más preferiblemente comprende una proporción mayoritaria de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno e incluso más preferiblemente comprende al menos 45% a 60% de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Se puede retirar cualquier subproducto contenido en la corriente de producto de reacción en la extensión deseada por medios conocidos, tales como destilación, etc.

Procedimientos de pirólisis.

Los procedimientos de acuerdo con esta realización implican hacer reaccionar, preferiblemente en condiciones pirolíticas, uno o más compuestos para producir tetrafluoropropeno, preferiblemente 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Los presentes métodos comprenden pirolizar de manera conjunta dos compuestos, en los que el primer compuesto es capaz de producir en las condiciones de reacción radicales diflurocarbeno y el segundo compuesto es capaz de producir en las condiciones de reacción cloruro de vinilideno. Los compuestos capaces de producir radicales difluorocarbeno incluyen: CF₂HCI (HCFC-22, p.e. -41°C), óxido de perfluoropropeno, tetrafluoroetileno y perfluorociclopropano. Ejemplos de algunos compuestos preferidos capaces de producir o proporcionar fluoruro de vinilideno incluyen: CF₂CICH₃ (HCFC-142b) fluoruro de vinilideno, CF₃CH₃ y CF₂HCH₂CI.

Para algunas realizaciones preferidas se prefiere que aproximadamente un mol de CF₂CICH₃, CF₂=CH₂, CF₃CH₃, CF₂HCH₂CI o combinaciones de los mismos se pirolice de manera conjunta con 0,2 a 1,5 moles de CF₂HCI (HCFC-22, p.e. -41°C), óxido de perfluoropropeno, tetrafluoroetileno o perfluorociclopropano.

En algunas realizaciones se prefiere usar un mol de CHF₂CI u óxido de perfluoropropeno o combinaciones de los mismos por mol de CF₂CICH₃, CF₂=CH₂, CF₃CH₃ o CF₂HCH₂CI. En otras realizaciones, se prefiere usar $\frac{1}{2}$ mol de CF₂=CF₂ por mol de CF₂=CH₂, CF₂HCH₂CI, CF₃CH₃, CF₂CICH₃ o CF₃CH₂CI o 1/3 mol de perfluorociclopropano por

mol de CF₂HCH₂Cl, CF₃CH₃, CF₃CH₂Cl, CF₂=CH₂ o CF₂ClCH₃.

presión del recipiente del reactor, volumen del reactor y similares.

Se considera que, a la vista de las explicaciones contenidas en la presente memoria, los expertos en la materia serán capaces de utilizar numerosas y variadas condiciones de reacción con buen efecto para la reacción de pirólisis de la presente invención y todas esas condiciones estén dentro del amplio alcance de la presente invención. Como se usa el término en la presente memoria, "pirólisis" y términos similares se refieren a exponer uno o más compuestos a condiciones eficaces para conseguir el craqueo térmico del compuesto. En realizaciones preferidas, la reacción de pirólisis comprende exponer los agentes reaccionantes a temperaturas de desde 670°C a 1.000°C e incluso más preferiblemente de desde 700°C a 900°C en tiempos de contacto eficaces para producir el deseado tetrafluoropropeno, en particular, 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. En realizaciones preferidas, el tiempo de contacto es de 0,5 segundos a 10 segundos e incluso más preferiblemente de 0,5 segundos a 3 segundos. Como es conocido para los expertos en la materia, la temperatura y el tiempo de contacto de los agentes reaccionantes se puede variar realizando ajustes a las condiciones del procedimiento tales como velocidad de alimentación del agente reaccionante,

Se considera que el producto de reacción contendrá, además del deseado 1,3,3,3-tetrafluoropropeno, materiales de partida no reaccionados y subproductos y de acuerdo con esto el tratamiento aguas abajo incluirá en general operaciones unitarias tales como lavado (para retirar gases ácidos tales como HCI) y destilación para obtener un producto relativamente purificado. Más en particular, se espera que la mezcla de productos contenga cantidades sustanciales de CF3CF=CH2 y CF3CH=CHF junto con cantidades variables de propenos y etilenos fluorados, tales como CF2HCF=CF2, CF2=CH2 y CF2=CF2. En algunas realizaciones preferidas, los etilenos fluorados se pueden reciclar al reactor. Se puede isomerizar CF2HCH=CF2 a CF3CH=CHF. Los rendimientos típicos del producto deseado, CF3CH-CFH oscilan preferiblemente de 10% a 25%.

La reacción de la presente invención puede tener lugar en un gran número de entornos y todos esos entornos están dentro del amplio alcance de la presente invención. En realizaciones preferidas, la reacción de pirólisis de la presente invención tiene lugar en un recipiente de reacción, preferiblemente un recipiente de reacción tubular. Aunque se considera que están disponibles numerosos materiales y construcciones para la formación de dicho recipiente de reacción, se prefiere en general que el recipiente tubular se forme de metales nobles, tales como platino y plata. El níquel también se puede usar como material de construcción en reactores preferidos. En el funcionamiento de dichos reactores preferidos, el recipiente de reacción está contenido con un horno que se calienta para producir las condiciones de pirólisis deseadas. Se puede usar cualquier fuente de calor conocida y disponible, incluyendo hornos eléctricos y de gas.

Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustraciones específicas de la invención. Todos los isómeros (cis y trans) de CF₃CH=CFH están dentro del alcance de la invención.

Eiemplos

5

10

25

30

45

50

Ejemplo 1

35 Síntesis de CF3CH-CFH por acoplamiento reductor.

Se hace reaccionar CF₃Br (0,25 moles) en 5 moles de metanol con 0,25 moles de CIHC=CHF a una temperatura de desde 15°C a 100°C en presencia de 0,005 moles de Pd/C o una mezcla de 1 % a 10% de Pd y 99% a 90% de Cu sobre carbono activado en un autoclave de alta presión. También se añaden 0,3 moles de gas H₂, 0,6 moles de NaOH o Na₂CO₃ y 0,001 moles de Bromuro de tetrabutilamonio al reactor. Después de 6 a 20 h de agitación a 25°C a 150°C, se deja enfriar el autoclave y se obtiene el producto de reacción en la forma de gases de destilado de cabeza.

40 150°C, se deja enfriar el autoclave y se obtiene el producto de reacción en la forma de gases de destilado de cabeza El producto de reacción comprende CF₃CH=CHF en rendimiento de 5-10%.

Ejemplos 2-14.

El reactor usado en los siguientes ejemplos consiste en un tubo revestido de platino de DI 6 mm X 61 cm (24 pulg.) calentado en un horno eléctrico de 20 cm (8 pulg.) (área calentada 14 cm (5,5 pulg.)). El gas producto se analiza por GC-MS.

Ejemplo 2

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de CHF_2CI y 100 ml/min de CF_2CICH_3 por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lava el producto de reacción gaseoso exento de HCI subproducto y se seca y se analiza por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavadas y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 3

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de CHF2CI y 100 ml/min de CF₂=CH₂ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 10 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de CHF2CI y 100 ml/min de CF₃CH₃ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 20 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 5

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de CHF₂CI y 100 ml/min de CHF₂CI por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 6

Se hace pasar una mezcla de 50 ml/min de CF₂=CF₂ y 100 ml/min de CF₂=CH₂ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCl subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 13 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 7

Se hace pasar una mezcla de 50 ml/min de CF₂=CF₂ 100 ml/min de CF₂CICH₃ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 8

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de óxido de perfluoropropeno y 100 ml/min de CF₂=CH₂ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCl subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Eiemplo 9

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de óxido de perfluoropropeno y 100 ml/min de CF₂CICH₃ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 16 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 10

Se hace pasar una mezcla de 100 ml/min de óxido de perfluoropropeno y 100 ml/min de CF₂HCH₂CI por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 11

Se hace pasar una mezcla de 50 ml/min de perfluorociclopropano y 150 ml/min de CF₂CICH₃ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 14 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

ES 2 543 408 T3

Ejemplo 12

Se hace pasar una mezcla de 50 ml/min de perfluorociclopropano y 150 ml/min de CF₂=CH₂ por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 18 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 13

5

10

15

Se hace pasar una mezcla de 50 ml/min de perfluorociclopropano y 150 ml/min de CF₂HCH₂CI por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

Ejemplo 14

Se hacen pasar 200 ml/min de 1-H,1-H-tetrafluorociclopropano por el reactor descrito anteriormente a un tiempo de contacto de 1,19 segundos y a una temperatura de 700°C a 900°C. Se lavan los productos de reacción gaseosos exentos de HCI subproducto y se secan y se analizan por GC-MS. Se encuentra que la corriente de producto lavada y seca contiene 15 por ciento en moles de tetrafluoropropenos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de 1,3,3,3 tetrafluoropropeno que comprende:

5

15

20

25

- a) hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (I) CF_3X^1 con un compuesto de la fórmula (II) $CX^2H=CHX^3$, en el que X^1 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo y yodo y X^2 y X^3 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo, para producir un producto de reacción que comprende un compuesto de la fórmula (III) $CF_3CH=CHX^3$, en el que X^3 es como se describió anteriormente y
- b) cuando X^3 en la fórmula (III) no es flúor, fluorar el compuesto de la fórmula (III) para producir 1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa (a) de reacción comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (I) y un compuesto de la fórmula (II) en un reactor de fase líquida.
 - 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicho reactor incluye catalizador.
 - 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que X¹ es Br, X² es Cl y X³ es F.
 - 5. Un procedimiento para preparar tetrafluoropropeno que comprende: proporcionar una mezcla de agente reaccionante que comprende CF₂HCI y CF₂CICH₃, CF₂=CH₂, CF₃CH₃ o CF₂HCH₂CI en una relación molar de aproximadamente 1:1 y pirolizar de manera conjunta dicha mezcla de reacción a un tiempo de contacto de desde aproximadamente 0,5 a 10 segundos y a una temperatura de desde aproximadamente 700°C a aproximadamente 900°C.
 - 6. Un procedimiento para preparar tetrafluoropropenos en el que se piroliza de manera conjunta una mezcla de aproximadamente un mol de CF₂=CF₂ y aproximadamente dos moles de CF₂=CH₂, dentro de un intervalo de tiempo de contacto de 0,5 a 10 segundos y una temperatura dentro del intervalo de 700 a 900°C, CF₂=CH₂ puede ser sustituido por CF₂HCH₂CI, CF₃CH₃, CF₂CICH₃ y CF₃CH₂CI.
 - 7. Un procedimiento para preparar tetrafluoropropenos en el que se piroliza de manera conjunta una mezcla de aproximadamente un mol de óxido de perfluoropropeno y aproximadamente un mol de CF₂HCH₂CI, dentro de un intervalo de tiempo de contacto de 0,5 a 10 segundos y una temperatura dentro del intervalo de 700 a 900°C, CF₂HCH₂CI puede ser sustituido por CF₃CH₃, CF₃CH₂CI, CF₂CICH₃ y CF₂=CH₂.
 - 8. Un procedimiento para preparar tetrafluoropropenos en el que se piroliza de manera conjunta una mezcla de aproximadamente un mol de perfluorociclopropano y aproximadamente tres moles de CF₂HCH₂CI, dentro de un intervalo de tiempo de contacto de 0,5 a 10 segundos y un intervalo de temperatura de 700 °C a 900°C, CF₂HCH₂CI puede ser sustituido por CF₃CH₃, CF₃CH₂CI, CF₂CICH₃ y CF₂=CH₂.
- 30 9. Un procedimiento para preparar tetrafluoropropenos en el que se piroliza 1-H,1 -H-tetrafluorociclopropano, dentro de un tiempo de contacto de 0,5 a 10 segundos y un intervalo de temperatura de 700 °C a 900 °C.