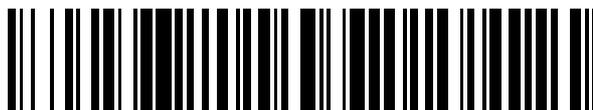


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 979**

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: **18.12.2007 E 07848577 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 2121548**

54 Título: **Proceso para la preparación de fluoroalquenos C₃₋₇ por deshidrohalogenación mediada por base de fluoroalcanos C₃₋₇ hidrohalogenados**

30 Prioridad:

19.12.2006 GB 0625214

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

28.12.2015

73 Titular/es:

**MEXICHEM FLUOR S.A. DE C.V. (100.0%)
Eje 106, Zona Industrial
C.P. 78395 San Luis Potosi, S.L.P., MX**

72 Inventor/es:

**SHARRATT, ANDREW PAUL;
LOW, ROBERT ELLIOTT y
MCCARTHY, JOHN CHARLES**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 554 979 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

Proceso para la preparación de fluoroalquenos C₃₋₇ por deshidrohalogenación mediada por base de fluoroalcanos C₃₋₇ hidrohalegenados

5 La presente invención se refiere a un proceso de preparación de un (hidro)fluoroalqueno de fórmula CF₃CF=CHX (en la que x = H o F) por deshidrohalogenación de un hidro(halo)fluoroalcano de fórmula CF₃CFYCH₂X o CF₃CFHCHYX (en las que Y = F, Cl, Br o I).

10 Los procesos conocidos de preparación de (hidro)fluoroalquenos normalmente sufren desventajas tales como bajos rendimientos, y/o la manipulación de reactivos tóxicos y/o caros, y/o el uso de condiciones extremas, y/o la producción de subproductos tóxicos. Esto se ejemplifica considerando los métodos conocidos para producir (hidro)fluoroalquenos C₃₋₇ tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Se han descrito métodos para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno en, por ejemplo, Journal of Fluorine Chemistry (82), 1997, 171-174. En este artículo, el 15 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se prepara mediante la reacción de tetrafluoruro de azufre con trifluoroacetilacetona. Sin embargo, este método es solo de interés académico debido a los riesgos implicados en la manipulación de los reactivos y su coste. Otro método para la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno se describe en el documento US-2931840. En este caso se pretendió la pirólisis de clorofluorocarbonos C₁ con o sin tetrafluoroetileno para dar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Sin embargo, los rendimientos descritos fueron muy bajos y de nuevo fue necesario 20 manipular productos químicos peligrosos bajo condiciones extremas. También cabría esperar que un proceso tal produjera varios subproductos muy tóxicos. Además de tratar las desventajas de los métodos conocidos, sería deseable proporcionar nuevos métodos para la preparación de (hidro)fluoroalquenos que usaran solo materias primas fácilmente disponibles.

25 El listado o la discusión de un documento anteriormente publicado en esta memoria descriptiva no debe considerarse necesariamente como un reconocimiento de que el documento sea parte del estado de la técnica o sea conocimiento general común.

30 La presente invención trata las deficiencias anteriores de las vías conocidas para la preparación de (hidro)fluoroalquenos proporcionando un proceso de preparación de un compuesto de fórmula CF₃CF=CHX como se define en la reivindicación 1. A menos que se indique lo contrario, éste se denominará en lo sucesivo el proceso de la invención.

35 Este proceso de deshidrohalogenación mediado por base comprende poner en contacto el hidro(halo)fluoroalcano con una base seleccionada de un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

40 Los (hidro)fluoroalquenos producidos por el proceso de la invención contienen un doble enlace y así pueden existir como isómeros geométricos *E* (separados, del alemán *entgegen*) y *Z* (juntos, del alemán *zusammen*) alrededor de cada doble enlace individual. Todos aquellos isómeros y mezclas de los mismos están incluidos dentro del alcance de la invención.

45 A menos que se establezca de otro modo, como se usa en el presente documento, por el término "deshidrohalogenación" (o deshidrohalogenar), los presentes inventores se refieren a la eliminación de haluro de hidrógeno (por ejemplo, HF, HCl, HBr o HI), por ejemplo, de un hidro(halo)fluoroalcano. Así, el término "deshidrohalogenación" incluye "deshidrofluoración", "deshidrocloración", "deshidrobromación" y "deshidroyodación" de un hidro(halo)fluoroalcano.

50 A menos que se establezca de otro modo, como se usa en el presente documento, por el término "hidróxido de metal alcalino" los presentes inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de rubidio e hidróxido de cesio.

55 A menos que se establezca de otro modo, como se usa en el presente documento, por el término "hidróxido de metal alcalinotérreo" los presentes inventores se refieren a un compuesto o mezcla de compuestos seleccionados de hidróxido de berilio, hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio e hidróxido de bario.

60 El proceso de la invención puede llevarse a cabo en cualquier aparato adecuado, tal como una mezcladora estática, un reactor de tanque con agitación o un recipiente de separación vapor-líquido con agitación. El proceso puede llevarse a cabo discontinuamente o continuamente. Tanto el proceso por lotes como el proceso continuo pueden llevarse a cabo en un modo de "un recipiente", o usando dos o más zonas de reacción y/o recipientes de reacción separados.

Normalmente, el proceso de la invención se realiza a una temperatura de -50 a 300 °C. Preferentemente, el proceso se realiza a una temperatura de 20 a 250 °C, por ejemplo, de 50 a 200 °C.

65 El proceso de la invención puede realizarse a una presión de 0 a 30 bares.

El tiempo de reacción para el proceso de la invención puede variar a lo largo de un amplio intervalo. Sin embargo, el tiempo de reacción normalmente estará en la región de 0,01 a 100 horas, tal como de 0,1 a 50 horas, por ejemplo, de 1 a 20 horas.

- 5 Por supuesto, el experto apreciará que las condiciones (por ejemplo, temperatura, presión y tiempo de reacción) para realizar el proceso de la invención pueden variar dependiendo de varios factores tales como el hidro(halo)fluoroalcano que se deshidrohalogena, la base que se emplea y/o la presencia de un catalizador, etc.

10 El proceso de la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente que comprende N-metilpirrolidona. En algunas realizaciones, un disolvente adicional preferido es agua, aunque pueden usarse muchos otros disolventes. En algunas realizaciones pueden preferirse disolventes adicionales tales como alcoholes (por ejemplo, propan-1-ol), dioles (por ejemplo, etilenglicol) y polioles tales como polietilenglicol (por ejemplo, PEG200 o PEG300). Estos disolventes pueden usarse solos o en combinación. En realizaciones adicionales pueden preferirse disolventes adicionales de la clase conocida como disolventes apróticos polares. Ejemplos de tales disolventes apróticos polares incluyen diglima, sulfolano, dimetilformamida (DMF), dioxano, acetonitrilo, hexametilfosforamida (HMPA), sulfóxido de dimetilo (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP). El punto de ebullición del disolvente es preferentemente tal que no se genere excesiva presión en condiciones de reacción.

20 Una base preferida es hidróxido de metal alcalino seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido sódico e hidróxido potásico, más preferentemente, hidróxido sódico e hidróxido potásico y lo más preferentemente hidróxido potásico.

25 Otra base preferida es un hidróxido de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio, más preferentemente hidróxido de calcio.

La base normalmente está presente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basado en el peso total de los componentes que constituyen el proceso de la invención. Preferentemente, la base está presente en una cantidad del 5 al 30 % en peso.

30 La relación molar de base con respecto a hidro(halo)fluoroalcano normalmente es de 1:20 a 50:1, preferentemente de 1:5 a 20:1, por ejemplo, de 1:2 a 10:1.

35 Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de la invención puede emplear preferentemente agua como otro disolvente. Así, la reacción de deshidrohalogenación puede usar preferentemente una solución acuosa de al menos una base, tal como un hidróxido de metal alcalino (o alcalinotérreo). Puede usarse otro co-disolvente o diluyente, por ejemplo, para modificar la viscosidad del sistema, para actuar de una base preferida para los subproductos de reacción, o para aumentar la masa térmica. Co-disolventes o diluyentes útiles incluyen aquellos que no son reactivos con o afectan negativamente el equilibrio o cinética del proceso e incluyen alcoholes tales como metanol y etanol; dioles tales como etilenglicol; éteres tales como éter dietílico, éter dibutílico; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo y similares; alcanos lineales, ramificados y cíclicos tales como ciclohexano, metilciclohexano; diluyentes fluorados tales como hexafluoroisopropanol, perfluorotetrahidrofurano y perfluorodecalina.

45 El proceso de la invención se realiza preferentemente en presencia de un catalizador. El catalizador es preferentemente un catalizador de transferencia de fase que facilita la transferencia de compuestos iónicos a una fase orgánica de, por ejemplo, una fase acuosa. Si se usa agua como otro disolvente, una fase acuosa o inorgánica está presente como consecuencia del hidróxido de metal alcalino y una fase orgánica está presente como resultado del fluorocarbono. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción de estos componentes distintos. Aunque 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, a condición de que faciliten la reacción de deshidrohalogenación. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro y normalmente está seleccionado del grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos y polialquilenglicoles y derivados de los mismos (por ejemplo, derivados fluorados de los mismos).

55 Debe usarse una cantidad eficaz del catalizador de transferencia de fase con el fin de efectuar la reacción deseada, influir en la selectividad hacia los productos deseados o potenciar el rendimiento de un isómero de alqueno preferido con respecto a otro, por ejemplo, Z-1225e con respecto a E-1225e (véase más adelante); una cantidad tal puede determinarse por experimentación limitada una vez se han seleccionado los reactantes, condiciones de proceso y catalizador de transferencia de fase. Normalmente, la cantidad de catalizador usada con respecto a la cantidad de hidro(halo)fluoropropano presente es del 0,001 al 20 % en moles, tal como del 0,01 al 10 % en moles, por ejemplo, del 0,05 al 5 % en moles.

65 Los éteres corona son moléculas cíclicas en las que los grupos éter están conectados por enlaces dimetileno. Los éteres corona forman una estructura molecular que se cree que es capaz de recibir o mantener el ión de metal alcalino del hidróxido y así facilitar la reacción. Éteres corona particularmente útiles incluyen 18-corona-6 (especialmente en combinación con hidróxido potásico), 15-corona-5 (especialmente en combinación con hidróxido sódico) y 12-corona-4 (especialmente en combinación con hidróxido de litio).

También son útiles los derivados de los éteres corona anteriores, tales como dibencil-18-corona-6, dicitlohexanil-18-corona-6, dibencil-24-corona-8 y dibencil-12-corona-4. Otros compuestos análogos a los éteres corona y útiles para el mismo fin son los compuestos que se diferencian por la sustitución de uno o más de los átomos de oxígeno por otros tipos de átomos donantes, particularmente N o S. También pueden usarse derivados fluorados de todos los anteriores.

Los criptandos son otra clase de compuestos útiles en la presente invención como catalizadores de transferencia de fase. Éstos son agentes quelantes polimacrocíclicos tridimensionales que se forman uniendo estructuras de cabeza de puente con cadenas que contienen átomos donantes apropiadamente separados. Los átomos donantes de los puentes pueden ser todos O, N o S, o los compuestos pueden ser macrociclos donantes mixtos en los que las cadenas de puente contienen combinaciones de tales átomos donantes. Criptandos adecuados incluyen moléculas bicíclicas que resultan de unir las cabezas de puente de nitrógeno con cadenas de grupos (-OCH₂CH₂-), por ejemplo, como en [2.2.2]criptando (4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosano, disponible bajo los nombres de marca Kryptand 222 y Kryptofix 222).

La sales de onio que pueden usarse como catalizadores en el proceso mediado por base de la presente invención incluyen sales de fosfonio cuaternario y sales de amonio cuaternario, que pueden representarse por las fórmulas R¹R²R³R⁴P⁺Z⁻ y R¹R²R³R⁴N⁺Z⁻, respectivamente. En estas fórmulas, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ representan normalmente, independientemente, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o fenilo sustituido con alquilo C₁₋₁₀) y Z⁻ es un haluro u otro contraión adecuado (por ejemplo, hidrogenosulfato). Ejemplos específicos de tales sales de fosfonio y sales de amonio cuaternario incluyen cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio (disponible comercialmente bajo las marcas Aliquat 336 y Adogen 464), 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. Se prefiere el cloruro de benciltrietilamonio para su uso bajo condiciones fuertemente básicas.

Otras sales de onio útiles incluyen aquellas que presentan estabilidades a alta temperatura (por ejemplo, hasta aproximadamente 200 °C), por ejemplo, sales de 4-dialquilaminopiridinio, cloruro de tetrafenilarsonio, cloruro de bis(tris(dimetilamino)fosfina)iminio y cloruro de tetraquis[tris(dimetilamino)fosfinimino]fosfonio. También se informa que los dos últimos compuestos son estables en presencia de hidróxido sódico concentrado caliente y, por tanto, pueden ser particularmente útiles.

Compuestos de polialquilenglicol útiles como catalizadores de transferencia de fase pueden representarse por la fórmula R⁶O(R⁵O)_mR⁷ en la que R⁵ es un grupo alquilenlo C₁₋₁₀, cada uno de R⁶ y R⁷ son, independientemente H, un grupo alquilo C₁₋₁₀, un grupo arilo (por ejemplo, fenilo, naftilo o piridinilo) o un grupo arilalquilo (por ejemplo, bencilo o fenilo sustituido con alquilo C₁₋₁₀) y m es un número entero de al menos 2. Preferiblemente, tanto R⁶ como R⁷ son iguales, por ejemplo, ambos pueden ser H.

Tales polialquilenglicoles incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, diisopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol y tetrametilenglicol, monoalquil glicol éteres tales como monometil, monoetil, monopropil y monobutil éteres de tales glicoles, dialquil éteres tales como tetraetilenglicol dimetil éter y pentaetilenglicol dimetil éter, fenil éteres, bencil éteres de tales glicoles, y polialquilenglicoles tales como polietilenglicol (peso molecular promedio aproximadamente 300) y polietilenglicol (peso molecular promedio aproximadamente 400) y los dialquil (por ejemplo, dimetil, dipropil, dibutil) éteres de tales polialquilenglicoles.

También pueden ser útiles combinaciones de catalizadores de transferencia de fase de dentro de uno de los grupos descritos anteriormente, además de combinaciones o mezclas de más de un grupo. Éteres corona y sales de amonio cuaternario son los grupos actualmente preferidos de catalizadores, por ejemplo, 18-corona-6 y sus derivados fluorados y cloruro de benciltrietilamonio.

El proceso de la invención se usa para la preparación de un compuesto de fórmula CF₃CF=CHX en la que cada X es, independientemente, H o F.

Los compuestos de fórmula CF₃CF=CHX son 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (CF₃CF=CH₂, HFC-1234yf) y 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (CF₃CF=CHF, HFC-1225ye).

El resto de la descripción describirá el proceso de la invención con referencia a la preparación de HFC-1234yf y/o HFC-1225ye.

HFC-1234yf y 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (CF₃CH=CHF, HFC-1234ze) pueden prepararse juntos por el proceso de la invención. Alternativamente, HFC-1234yf y HFC-1225ye pueden prepararse juntos por el proceso de la invención.

HFC-1234yf puede prepararse por deshidrohalogenación de un compuesto de fórmula CF₃CFYCH₃ o CF₃CFHCYH₂,

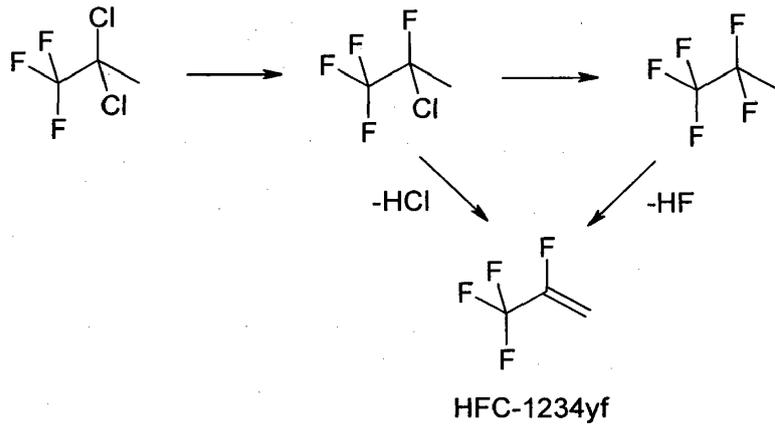
en la que Y es F, Cl, Br o I, preferentemente, F o Cl.

HFC-1234yf puede prepararse por un proceso que comprende la deshidrofluoración de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (CH₃CF₂CF₃, HFC-245ca) o 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (CH₂FCHF₂CF₃, HFC-245eb). Tanto HFC-245ca como HFC-245eb pueden obtenerse de Apollo Chemicals Limited. Alternativamente, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, por ejemplo, puede prepararse fluorando uno o más de un gran número de hidroclofluoropropanos que incluyen tetrafluorocloropropanos tales como 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y 1,1,2,2-tetrafluoro-1-cloropropano, trifluorodichloropropanos tales como 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloropropano, 1,1,2-trifluoro-1,2-dicloropropano y 1,2,2-trifluoro-1,1-dicloropropano, difluorotricloropropanos tales como 2,2-difluoro-1,1,1-tricloropropano, 1,2-difluoro-1,1,2-tricloropropano y 1,1-difluoro-1,2,2-tricloropropano y fluorotetracloropropanos tales como 1-fluoro-1,1,2,2-tetracloropropano y 2-fluoro-1,1,1,2-tetracloropropano. También puede prepararse 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (y, así, por último lugar HFC-1234yf) a partir de 1,1,1,2,2-pentacloropropano. En cualquiera de los precursores de hidrohalo(fluoro)propano anteriores para 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, uno o más de los sustituyentes de cloro puede sustituirse con bromo o yodo.

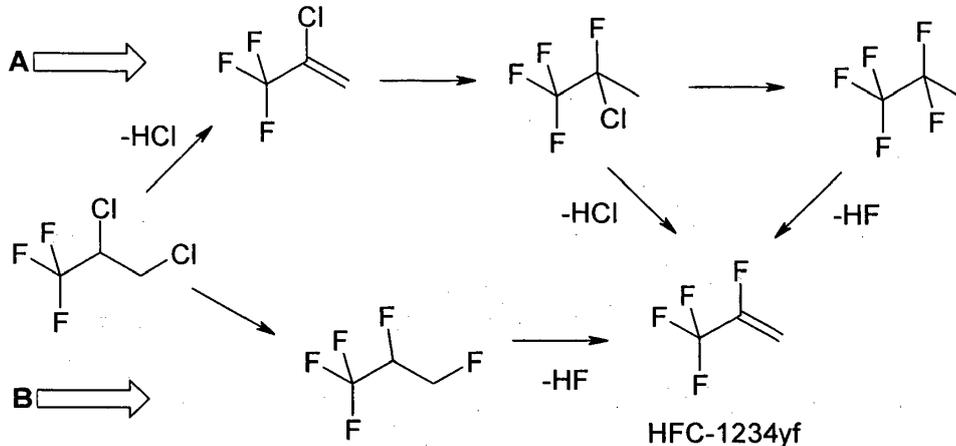
Hidro(halo)fluoropropanos preferidos para la preparación de HFC-1234yf incluyen 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloropropano. Se entenderá por el experto que el 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloropropano puede ser fluorado para dar 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y/o 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. El 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano también puede ser fluorado para producir 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, que puede entonces deshidrofluorarse para dar HFC-1234yf.

Alternativamente, el 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano puede deshidroclorarse para dar HFC-1234yf.

Las vías de reacción descritas anteriormente para producir HFC-1234yf a partir de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano y 1,1,1-trifluoro-2,2-dicloropropano se ilustran a continuación.



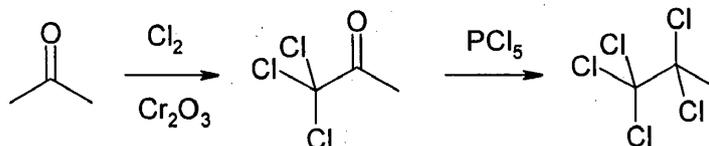
En otra realización, HFC-1234yf puede prepararse a partir de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano, que puede prepararse fácilmente clorando 1,1,1-trifluorometilpropeno. Se cree que hay dos vías principales para HFC-1234yf a partir de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano, como se ilustra a continuación.



La vía B avanza mediante la fluoración (por ejemplo, usando HF, opcionalmente en presencia de un catalizador que contiene cromia) de 1,1,1-trifluoro-2,3-dicloropropano para dar 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb) que

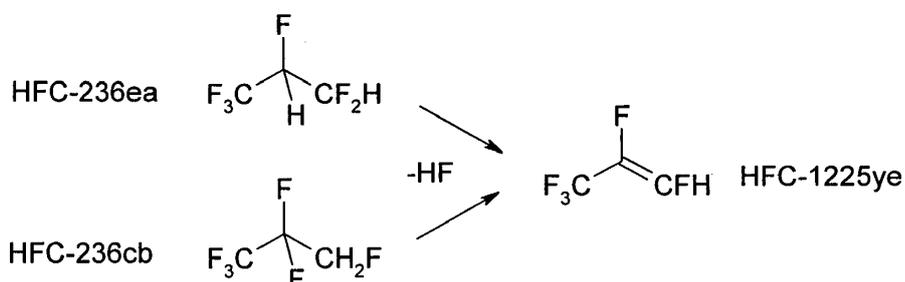
acetona. En una vía de síntesis tal, la acetona puede clorarse (por ejemplo, usando cloro sobre un catalizador de cromia) para producir 1,1,1-tricloroacetona, que puede clorarse adicionalmente (por ejemplo, usando PCl_5 - véase *Advanced Organic Chemistry* (Ed M B Smith y J March), Quinta Edición, página 1195) para producir 1,1,1,2,2-pentacloropropano, como se ilustra a continuación.

5

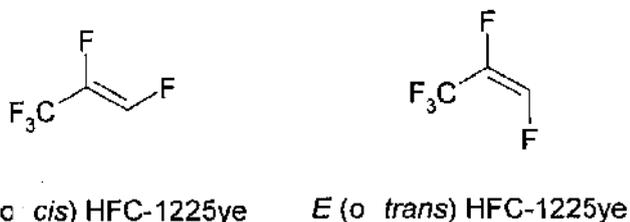


Puede prepararse HFC-1225ye deshidrohalogenando un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFYCH}_2\text{F}$ o $\text{CF}_3\text{CFHCYFH}$, en las que Y es F, Cl, Br o I, preferentemente F o Cl, lo más preferentemente F. Así, HFC-1225ye se prepara actualmente lo más preferentemente por la deshidrofluoración de $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ (HFC-236ea) o $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-236cb), como se ilustra a continuación.

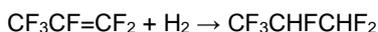
10



15 HFC-1225ye existe como dos isómeros geométricos, como se ilustra a continuación.



20 Tanto HFC-236ea como HFC-236cb pueden obtenerse de Apollo Chemicals Ltd. Alternativamente, HFC-236ea, por ejemplo, puede prepararse convenientemente hidrogenando hexafluoropropileno del siguiente modo.



25 Los (hidro)fluoroalquenos que pueden prepararse por la presente invención tienen numerosas utilidades, por ejemplo, como refrigerantes, monómeros, materias primas y disolventes.

La invención se ilustrará ahora, pero no se limita, por los siguientes ejemplos. La invención se define por las reivindicaciones que siguen a los ejemplos.

30 Ejemplos

Ejemplos comparativos 1-7

35 Se cargaron disolvente (10 g), hidróxido de metal alcalino (10 g) y (si se usa) catalizador (0,25 g) a un recipiente de Hastalloy C de 50 ml equipado con indicadores de temperatura y de presión y un agitador cruciforme. El recipiente se selló y la presión se probó con nitrógeno. Entonces se cargó una alimentación de o bien $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ (HFC-236ea) o bien $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-236cb) (10-15 g, 97 %) desde una pequeña bomba de alimentación y el contenido se calentó a 150 °C durante los tiempos especificados en la Tabla 1 con agitación. Al final del experimento, los productos volátiles y cualquier alimentación sin convertir se recuperaron mediante destilación para el análisis por
40 CG-EM. Los resultados se ilustran en la Tabla 1.

Tabla 1: 236ea/cb → 1225ye

Expt N°	Isómero HFC-236	Disolvente	Base	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Z-1225ye (%)	E-1225ye (%)	1225zc (%)
1	ea	agua	KOH	-	3,5	57,8	46,7	5,7	0
2	ea	agua	NaOH	-	4,5	20,8	14,9	1,7	0
3	ea	agua	KOH	-	19	21,4	15,9	1,3	0
4	ea	agua	KOH	18-corona-6	2,5	57,5	49,3	4,1	0
5	ea	PEG300	KOH	-	3	50,4	41	2,8	0
6	cb	agua	KOH	-	19	1,3	0,52	0	N/A
7	cb	agua	KOH	-	22	1,5	0,42	0	N/A

Ejemplos 8-22

- 5 Se cargaron base, disolvente y catalizador, si se usó, al recipiente de reacción. El recipiente de reacción se selló, se probó la presión y se evacuó. Entonces se transfirió una cantidad previamente pesada de la alimentación orgánica al reactor. El reactor y su contenido se pesaron entonces antes de calentarse de temperatura ambiente a 150 °C durante 45 minutos con agitación. Esta temperatura se mantuvo con agitación a 1500 rpm durante 6 horas. Después de este periodo, el reactor y su contenido se enfriaron a 10 °C durante 30 minutos y la tasa de agitación se redujo a 200 rpm.

- 10 Al día siguiente, el reactor y su contenido se volvieron a pesar y a continuación el reactor se volvió a calentar a 50 °C listo para la recuperación de productos. Los productos y cualquier material de partida sin reaccionar se recuperaron mediante destilación en una bomba de muestra previamente pesada y enfriada (-78 °C) evacuada. El peso de los productos recuperados se determinó antes de analizarse por CG-EM. La CG-EM se calibró usando muestras de alimentación y de producto si estuvieron disponibles. Se cuantificaron los desconocidos usando factores de respuesta relativa promedio. Los resultados se presentan en las Tablas 2-4.

Tabla 2: 236ea → 1225ye

Experimento: Sustrato - (g)	Base		Disolvente		Catalizador		Peso del reactor		Masa de productos recuperados (g)	Conversión de 236ea (%)	Selectividad a Z&E-1225ye (%)	Relación de isómeros Z:E
	Tipo	Masa (g)	Tipo	Masa (g)	Tipo	Masa (g)	Inicial (g)	Final (g)				
8: 236ea -13,72 *	KOH	5	Etilenglicol Agua	10 10	NR ₄ X	0,25	2963,5	2963,1	8,39	60,1	96,4	13,8
9: 236ea -14,29 *	KOH	5	Etilenglicol Agua	10 10	Ninguno	-	2963,6	2963,5	9,03	60,2	96,4	13,6
10: 236ea -14,2 *	KOH	5	Propan-1-ol	25	Ninguno	-	2969,3	2969,2	7,47	76,1	97,4	23,6
11: 236ea -14,3 *	KOH	5	Propan-1-ol	25	NR ₄ X	0,25	2969,2	2961,1	8	85,8	92,6	18,0
12: 236ea -14,0 *	KOH	5	PEG 200	25	Ninguno	-	2968,8	2964,1	4,5	82,6	89,5	17,6
13: 236ea -14,5	KOH	5	NMP	25	Ninguno	-	2959,8	2959,6	8,9	97,5	97,0	23,9
14: 236ea -14,0 *	KOH	5	Agua Perfluorodecalina	12,5 12,5	NR ₄ X	0,25	2959,3	2959,2	11,9	69,0	97,7	17,7
15: 236ea -14,6	Ca(OH) ₂	5,2	NMP	25,4	Ninguno	-	2959,4	2959,7	9,0	96,0	92,5	10,2

NR₄X = Cloruro de benciltriethylamonio; NMP = N-metilpirrolidona; PEG = Polietilenglicol MW200.

* ejemplo comparativo

Tabla 3: 245ca → 1234yf

Experimento: Sustrato - (g)	Base		Disolvente		Catalizador		Peso del reactor		Masa de productos recuperados (g)	Conversión de 245ca (%)	Selectividad a 1234yf (%)
	Tipo	Masa (g)	Tipo	Masa (g)	Tipo	Masa (g)	Inicial (g)	Final (g)			
16: 245ca - 10,7 *	KOH	5,2	Propan-1-ol	25,3	Ninguno	-	2965,5	2965,5	7,0	18,2	91,0
17: 245ca - 11,4 *	KOH	5,2	Propan-1-ol	24,9	18-Corona-6	0,25	2967,1	2966,9	7,7	19,4	94,7
18: 245ca - 11,1 *	KOH	5	Propan-1-ol	25	NR ₄ X	0,25	2965,8	2965,8	7,1	17,0	94,7
19: 245ca - 8,73	KOH	5	NMP	25	Ninguno	-	2952,8	2952,4	5,9	22,8	93,4

NR₄X = Cloruro de benciltriethylamonio; NMP = N-metilpirrolidona.
* ejemplo comparativo

Tabla 4: 245eb → 1234yf

Experimento: Sustrato - (g)	Base		Disolvente		Catalizador		Peso del reactor		Masa de productos recuperados (g)	Conversión de 245eb (%)	Selectividad a 1234yf (%)
	Tipo	Masa (g)	Tipo	Masa (g)	Tipo	Masa (g)	Inicial (g)	Final (g)			
20: 245eb - 11,8	KOH	5,1	NMP	26,8	Ninguno	-	2957,9	2957,8	9,6	100	99,6
21: 245eb - 8,4	Ca(OH) ₂	5,0	NMP	26,2	Ninguno	-	2954,0	2954,1	6,5	100	99,6

NMP = N-metilpirrolidona.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHX}$, en donde X es H o F, proceso que comprende deshidrohalogenar un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFYCH}_2\text{X}$ o $\text{CF}_3\text{CFHCYHX}$, en donde Y es F, Cl, Br o I, en presencia de una base seleccionada de un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo, llevándose a cabo el proceso en un disolvente que comprende N-metilpirrolidona.
2. Un proceso según la reivindicación 1, llevado a cabo a una temperatura de -50 a 300 °C y a una presión de 0 a 30 bares.
3. Un proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidróxido de metal alcalino está seleccionado de hidróxido sódico e hidróxido potásico.
4. Un proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidróxido de metal alcalinotérreo es hidróxido de calcio.
5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente comprende además agua.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador.
7. Un proceso según la reivindicación 6, en el que el catalizador es un éter corona y, opcionalmente, en el que el éter corona es 18-corona-6.
8. Un proceso según la reivindicación 6, en el que el catalizador es una sal de amonio cuaternario.
9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el catalizador está fluorado.
10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de preparación de un (hidro)fluoropropeno seleccionado de 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$, HFC-1225ye), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, HFC-1234yf) y mezclas de los mismos.
11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ por deshidrohalogenación de un compuesto de fórmula $\text{CF}_3\text{CFYCH}_3$ o $\text{CF}_3\text{FHCYH}_2$.
12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se prepara $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ por deshidrofluoración de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-245ca) y/o deshidrocloración de 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano.
13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que se prepara $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ por deshidrofluoración de 1,1,1,2,3-pentafluoropropano ($\text{CH}_2\text{FCHFCF}_3$, HFC-245eb) y/o deshidrocloración de 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano.
14. Un proceso según las reivindicaciones 12 o 13 que comprende la etapa de convertir un trifluorodichloropropano o un difluorotricloropropano o un fluorotetracloropropano en $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$, 1,1,1,2-tetrafluoro-2-cloropropano, $\text{CH}_2\text{FCHFCF}_3$ y/o 1,1,1,2-tetrafluoro-3-cloropropano.
15. Un proceso según la reivindicación 14, en el que el trifluorodichloropropano está seleccionado de 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloropropano ($\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$) y 1,1,1-trifluoro-2,3-dichloropropano ($\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$).
16. Un proceso según la reivindicación 15 que comprende la etapa de clorar 3,3,3-trifluoropropeno para producir $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, que opcionalmente comprende además la etapa de deshidrofluorar 1,1,1,3-tetrafluoropropano para producir 3,3,3-trifluoropropeno.
17. Un proceso según la reivindicación 16 que comprende la etapa de fluorar 1,1,1,3-tetracloropropano para producir 1,1,1,3-tetrafluoropropano, que opcionalmente comprende además la etapa de telomerizar tetracloruro de carbono y etileno para producir 1,1,1,3-tetracloropropano.
18. Un proceso según la reivindicación 15 que comprende la etapa de fluorar 1,1,1,2,2-pentacloropropano para producir $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$.
19. Un proceso según la reivindicación 18 que comprende la etapa de clorar 1,1,1-tricloroacetona ($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) para producir 1,1,1,2,2-pentacloropropano, que opcionalmente comprende además la etapa de clorar acetona ($\text{CH}_3(\text{O})\text{CH}_3$) para producir 1,1,1-tricloroacetona.