

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 461**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/20** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**B01J 23/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2012 PCT/US2012/063331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13067356**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2012 E 12846743 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 2773606**

54 Título: **Proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno**

30 Prioridad:

**04.11.2011 US 201161555732 P**

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

**06.04.2020**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)  
115 Tabor Road  
Morris Plains, NJ 07950, US**

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU;  
TUNG, HSUEH SUNG;  
BEKTESEVIC, SELMA y  
MERKEL, DANIEL C.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 752 461 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 producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno

**5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un proceso para preparar compuestos orgánicos fluorados, más particularmente a un proceso para preparar olefinas fluoradas y aún más particularmente a un proceso para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

**Antecedentes de la invención**

15 Las hidrofluoroolefinas (HFO), tales como los tetrafluoropropenos (incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)), ahora se sabe que son refrigerantes eficaces, extintores, medios de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, vehículos esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de eliminación de partículas, fluidos vehículo, agentes abrasivos para pulir, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo del ciclo de potencia. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFC) y los  
20 hidroclorofluorocarbonos (HCFC), ambos de los cuales potencialmente dañan la capa de ozono de la Tierra, los HFO no contienen cloro y, por lo tanto, no representan una amenaza para la capa de ozono. También se ha demostrado que el HFO-1234yf es un compuesto de bajo calentamiento global con baja toxicidad y, por tanto, puede cumplir requisitos cada vez más estrictos para refrigerantes en aire acondicionado móvil. En consecuencia, Las composiciones que contienen HFO-1234yf se encuentran entre los materiales que se están desarrollando para su uso en muchas de  
25 las aplicaciones mencionadas anteriormente.

Se conocen varios métodos de preparación de HFO. Por ejemplo, la Pat. de EE.UU. N.º 4.900.874 (Ihara et al.) describe un método para fabricar olefinas que contienen flúor poniendo en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. Aunque esto parece ser un proceso de rendimiento relativamente alto, el manejo a escala comercial de gas  
30 hidrógeno a alta temperatura es peligroso. Además, el coste de producir comercialmente gas hidrógeno, tales como la construcción de una planta de hidrógeno en el sitio, es económicamente costoso.

La Pat. de EE.UU. N.º 2.931.840 (Marquis) describe un método para fabricar olefinas que contienen flúor por pirólisis de cloruro de metilo y tetrafluoroetileno o clorodifluorometano. Este proceso es un proceso de rendimiento relativamente bajo y un porcentaje muy grande del material de partida orgánico se convierte en subproductos no  
35 deseados y/o no importantes, incluyendo una cantidad considerable de negro de humo que tiende a desactivar el catalizador usado en el proceso.

Se ha descrito la preparación de HFO-1234yf a partir de trifluoroacetilacetona y tetrafluoruro de azufre (véase Banks, et al., Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 82, Art. 2, p. 171-174 (1997)). Además, la Pat. de EE.UU. N.º 5.162.594 (Krespan) desvela un proceso en donde el tetrafluoroetileno se hace reaccionar con otro etileno fluorado en la fase líquida para producir un producto de polifluoroolefina.  
40

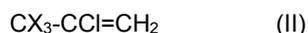
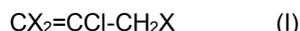
El documento US 2011/245548 desvela un proceso para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en donde el 1,1,2,3-tetrafluoropropeno se calienta con HF en la fase de vapor y el oxígeno está presente como un suplemento. El documento US 2009/240090 desvela un proceso para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno donde el 1,1,2,3-tetrafluoropropeno en fase de vapor y el 1,1,1,2,3-pentacloropropano está presente como suplemento.  
45

Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de un medio económico para producir hidrofluoroolefinas, tales como HFO-1234yf. La presente invención satisface esta necesidad entre otras.  
50

**Sumario de la invención**

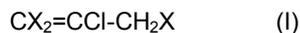
La presente invención se refiere, en parte, a una o más etapas de proceso para mejorar la eficiencia de reacción usada para la producción de HFO, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) como se establece en las reivindicaciones.  
55

En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para reducir la polimerización de un reactivo de partida durante la fabricación de 1234yf calentando una composición de reactivo de partida en una fase líquida que incluye al menos un compuesto de fórmula I, II y/o III  
60

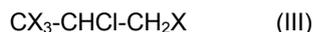
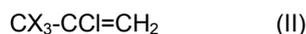


y una cantidad eficaz de uno o más compuestos suplementario distintos del compuesto de fórmula I, II y/o III. "X", como se usa en cualquiera de las fórmulas I, II y/o III, se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I. Al menos un X no es flúor. La composición de partida se calienta de tal manera que forme una composición en fase de vapor.

- 5 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno proporcionando, en una fase líquida, una composición de partida que incluye al menos un compuesto de fórmula I, II y/o III



10



- 15 como se definió anteriormente y también una cantidad eficaz de uno o más compuestos orgánicos suplementarios, distintos del compuesto de fórmulas I, II o III. La composición de partida se vaporiza para formar una composición en fase de vapor y después se pone en contacto con un agente de fluoración para producir una composición final que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

- 20 En cualquiera de las realizaciones anteriores, o en cualquier realización proporcionada en el presente documento, al menos un compuesto de fórmula I, II, o III tiene al menos una X es un cloro. En realizaciones adicionales, al menos un compuesto de fórmula I, II o III tiene cloro en cada posición X. En realizaciones aún adicionales, al menos un compuesto de fórmula I incluye 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o al menos un compuesto de fórmula II incluye 2,3,3,3-tetracloropropeno y/o al menos un compuesto de fórmula III incluye 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

25

El compuesto de alimentación conjunta orgánica puede ser cualquier compuesto orgánico que mejore el proceso anterior, particularmente disminuyendo la oligomerización/polimerización del reactivo de partida y/o reduciendo la desactivación del catalizador a lo largo del proceso. En una realización, el compuesto orgánico suplementario tiene un punto de ebullición que es más bajo que el compuesto de Fórmula I, II o III. Dichos compuestos incluyen halocarburos o haloolefinas, de los cuales uno o más de los siguientes pueden estar incluidos: triclorofluoropropeno (1231), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (1232xf), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (1223xd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetracloropropano (244bb), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), trifluoroetano (HFC-143) (incluyendo todos los isómeros de los mismos), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).

30

La cantidad eficaz del compuesto suplementario puede ser cualquier cantidad proporcionada en el presente documento. Aunque no se limita a ello, en determinados aspectos, está entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 99,9 % en peso, entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 50 % en peso, entre aproximadamente el 3 y aproximadamente el 30 % en peso o entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 15 % en peso, cada uno basado en la cantidad total de alimento orgánico proporcionado a la reacción.

35

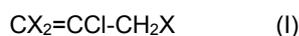
La etapa de poner en contacto la composición de partida con un agente de fluoración puede producirse en presencia de un catalizador. En un aspecto, la etapa de contacto se produce en una fase de vapor con o sin la presencia de un catalizador de fase de vapor. Los catalizadores de fase de vapor usados para una reacción tal incluyen, pero no se limitan a, un óxido de cromo, un hidróxido de cromo, un haluro de cromo, un oxihaluro de cromo, un óxido de aluminio, un hidróxido de aluminio, un haluro de aluminio, un oxihaluro de aluminio, un óxido de cobalto, un hidróxido de cobalto, un haluro de cobalto, un oxihaluro de cobalto, un óxido de manganeso, un hidróxido de manganeso, un haluro de manganeso, un oxihaluro de manganeso, un óxido de níquel, un hidróxido de níquel, un haluro de níquel, un oxihaluro de níquel, un óxido de hierro, un hidróxido de hierro, un haluro de hierro, un oxihaluro de hierro, sales inorgánicas de los mismos, derivados fluorados de los mismos y combinaciones de los mismos. En determinadas realizaciones, el catalizador incluye un óxido de cromo, tales como, pero no limitados a,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

45

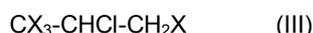
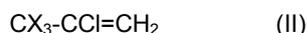
En aspectos aún adicionales, la presente invención se refiere a un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno

50

- a. proporcionando una composición de partida que incluye un compuesto de fórmula I, II y/o III



55



60

en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor;

65

b. vaporizando dicha composición de partida con una cantidad eficaz de uno o más compuestos orgánicos

suplementarios, distintos del compuesto de fórmula I, II o III;

c. poner en contacto la composición de partida con un primer agente de fluoración para producir una primera composición intermedia que incluye 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y un primer subproducto que contiene cloro;

5 d. poner en contacto la primera composición intermedia con un segundo agente de fluoración para producir una segunda composición intermedia que incluye 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; y

e. desclorhidratar al menos una porción del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir un producto de reacción que incluye 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno.

10 Las realizaciones y ventajas adicionales de la presente invención serán fácilmente evidentes para un experto en la materia, basándose en la divulgación proporcionada en el presente documento.

### Descripción detallada de la invención

15 De acuerdo con una realización, la presente invención incluye un proceso de fabricación para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno usando un material de partida de acuerdo con uno cualquiera o una combinación de fórmulas I, II y/o III:

20  $CX_2=CCl-CH_2X$  (Fórmula I)

$CX_3-CCl=CH_2$  (Fórmula II)

$CX_3-CHCl-CH_2X$  (Fórmula III)

25 en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor. En determinadas realizaciones, el compuesto o compuestos de Fórmula I, II y/o III contienen al menos un cloro, la mayoría de las X como cloro, o todas las X como cloro. En determinadas realizaciones, el compuesto o compuestos de fórmula I incluyen 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa). En determinadas realizaciones, el compuesto o compuestos de fórmula II incluyen 2,3,3,3-tetracloropropeno (1230xf). En realizaciones adicionales, el compuesto o compuestos de fórmula III incluyen 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db). Los procesos aplicables a la presente invención incluyen, sin limitación, procesos multietapa integrados como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 8.084.653 y la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. 2009/0240090.

35 El método generalmente incluye al menos tres etapas de reacción. En la primera etapa, una composición de partida de Fórmulas I, II y/o III (tales como 1,1,2,3-tetracloropropeno, 2,3,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano) se hace reaccionar con HF anhidro en un primer reactor de fase de vapor (reactor de fluoración) para producir una mezcla de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y HCl. En determinadas realizaciones, los reactivos de partida se proporcionan como una fase líquida y, antes de la reacción, se calientan en un vaporizador para formar una fase de vapor. Con este fin, la conversión de los compuestos de fórmulas I, II y/o III se produce en la fase de vapor y en presencia de un catalizador de fase de vapor. Un catalizador no limitante puede incluir, pero no se limita a, un óxido de cromo fluorado. El catalizador puede (o puede no) tener que activarse con fluoruro de hidrógeno anhidro HF (gas fluoruro de hidrógeno) antes de su uso dependiendo del estado del catalizador. En una realización, no hay agente que contenga oxígeno o suministro de gas, por ejemplo, aire, oxígeno puro u oxígeno gaseoso diluido, tales como un oxígeno/gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), al primer reactor de fase de vapor.

45 Mientras que los óxidos de cromo fluorados se describen como el catalizador de fase de vapor, la presente invención no se limita a esta realización. Cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica puede usarse en este proceso. Algunos catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a cromo, aluminio, cobalto, manganeso, óxidos de níquel y hierro, hidróxidos, haluros, oxihaluros, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas y uno cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente fluorado. Las combinaciones de catalizadores adecuadas para la presente invención incluyen no exclusivamente  $Cr_2O_3$ ,  $FeCl_3/C$ ,  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3/AlF_3$ ,  $Cr_2O_3$ /carbono,  $COCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $CoCl_2/AlF_3$ ,  $NiCl_2/AlF_3$  y mezclas de los mismos. Los catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio se describen en la patente de EE.UU. N.º 5.155.082. Se prefieren los óxidos de cromo (III) tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo siendo el más preferido el óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) es un material disponible en el mercado que puede comprarse en diversos tamaños de partículas. Se prefieren los catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos el 98 %. El catalizador de fluoración está presente en un exceso pero en al menos una cantidad suficiente para impulsar la reacción.

60 El compuesto de fórmulas I, II y/o III también se proporcionan al vaporizador con al menos un compuesto orgánico suplementario y, opcional pero preferentemente, fluoruro de hidrógeno. El compuesto preferentemente, aunque no exclusivamente, tiene un punto de ebullición que es inferior al del compuesto de Fórmula I, II o III y debe ser químicamente compatible tanto con el compuesto de estas fórmulas como con el fluoruro de hidrógeno. Hablando de manera general, tales compuestos pueden incluir cualquier halocarburo o haloolefina que exhiba la mejora deseada en la reacción y/o la mejora en la vida del catalizador. Algunos ejemplos no limitantes de tales halocarburos y haloolefinas incluyen una o cualquier combinación de triclorofluoropropeno (1231), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (1232xf), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (1223xd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-

tetracloropropano (244bb), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), trifluoroetano (HFC-143) (incluyendo todos los isómeros de los mismos), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). En determinadas realizaciones, los halocarburos y las haloolefinas incluyen uno o más compuestos orgánicos que se generan normalmente durante la reacción de fluoración de 1230xa con HF, tales como, pero no limitados a, 1231, 1232xf, 1223xd, 1233xf, 244bb, HFC-245cb y combinaciones de los mismos.

La cantidad de compuestos suplementario o una "cantidad eficaz", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier cantidad suplementario proporcionada al vaporizador que puede usarse para mejorar la conversión de un compuesto de fórmula I, II y/o III (particularmente 1230xa, 1230xf, y/o 240db) a 1233xf en la reacción aguas abajo. En un aspecto, la cantidad eficaz de compuesto orgánico suplementario puede ser cualquier cantidad que reduzca de manera medible la aparición de oligomerización/polimerización del compuesto de las fórmulas anteriores durante la vaporización con vapor o durante la reacción de fluoración. Asimismo, una cantidad eficaz también puede, o independientemente, incluir cualquier cantidad suplementario orgánico que dé como resultado una reducción medible de la desactivación del catalizador, particularmente la desactivación provocada por reactivo de inicio de oligomerización/polimerización. En una realización no limitante, el porcentaje de producto o productos orgánicos co-suministrados en el suministro orgánico total puede variar del 0,1 al 99,9 % en peso, del 1 al 50 % en peso, del 3 al 30 % en peso o del 5 al 15 % en peso, cada uno basado en el peso total de los reactivos orgánicos utilizados. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el suplemento de al menos un compuesto orgánico con un punto de ebullición más bajo que el compuesto de fórmula I, II o III (particularmente 1230xa, 1230xf o 240db) puede facilitar la vaporización de los compuestos de partida ya que el punto de burbuja de la mezcla es más bajo que el de los compuestos de partida y puede ayudar a evitar o al menos reducir la formación de oligómeros y/o polímeros de reactivos de partida.

Un vaporizador, como se describe en el presente documento, se refiere a un intercambiador de calor diseñado para convertir un compuesto químico de forma líquida a forma de vapor. A menudo, el medio de calentamiento es vapor, y por lo tanto se prefiere vaporizador de vapor. El vaporizador está preferentemente, aunque no exclusivamente, hecho de materiales resistentes a la corrosión. Los ejemplos no limitantes de materiales resistentes a la corrosión incluyen revestimientos de Hastelloy, Níquel, Incoloy, Inconel, Monel y fluoropolímero.

En ciertas realizaciones, 1230xa líquido, HF y uno o más de los suplementos se suministran continuamente a un vaporizador de vapor. La presión de vapor puede variar en un amplio intervalo de 207 - 1724 kPa (30 a 250 psig), preferentemente de 689-1379 kPa (100 - 200 psig) e incluso más preferentemente de 965-1103 kPa (140 - 160 psig). La relación molar de HF a HCO-1230xa es de 1:1 a 50:1 y preferentemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 20:1. Dependiendo de la presión del reactor aguas abajo, el vaporizador puede funcionar a una presión de 1379 kPa (200 psig) o inferior, preferentemente 689 kPa (100 psig) o menos, e incluso más preferentemente 483 kPa (70 psig) o menos. La temperatura del proceso a la salida del vaporizador está inherentemente determinada por su dimensión y eficiencia así como por las condiciones de vapor y proceso.

En realizaciones adicionales, 1230xf líquido, HF y uno o más de los suplementos se suministran continuamente a un vaporizador de vapor. La presión de vapor puede variar en un amplio intervalo de 207 - 1724 kPa (30 a 250 psig), preferentemente de 689-1379 kPa (100 - 200 psig) e incluso más preferentemente de 965-1103 kPa (140 - 160 psig). La relación molar de HF a HCO-1230xf es de 1:1 a 50:1 y preferentemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 20:1. Dependiendo de la presión del reactor aguas abajo, el vaporizador puede funcionar a una presión de 1379 kPa (200 psig) o inferior, preferentemente 689 kPa (100 psig) o menos, e incluso más preferentemente 483 kPa (70 psig) o menos. La temperatura del proceso a la salida del vaporizador está inherentemente determinada por su dimensión y eficiencia así como por las condiciones de vapor y proceso.

En realizaciones aún adicionales, 240db líquido, HF y uno o más de los suplementos se suministran continuamente a un vaporizador de vapor. La presión de vapor puede variar en un amplio intervalo de 207 -1724 kPa (30 a 250 psig), preferentemente de 689-1379 kPa (100 - 200 psig) e incluso más preferentemente de 965-1103 kPa (140 - 160 psig). La relación molar de HF a 240db es de 1:1 a 50:1 y preferentemente de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 20:1. Dependiendo de la presión del reactor aguas abajo, el vaporizador puede funcionar a una presión de 1379 kPa (200 psig) o inferior, preferentemente 689 kPa (100 psig) o menos, e incluso más preferentemente 483 kPa (70 psig) o menos. La temperatura del proceso a la salida del vaporizador está inherentemente determinada por su dimensión y eficiencia así como por las condiciones de vapor y proceso.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, la mezcla vaporizada se suministra después a un reactor de fluoración cargado con un catalizador de cromia fluorado para convertir el mater o materiales de partida en 1233xf. La reacción de fluoración se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C (preferentemente de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 300 °C) y a una presión de aproximadamente 0 kPa (0 psig) a aproximadamente 1379 kPa (200 psig), preferentemente de aproximadamente 0 kPa (0 psig) a aproximadamente 689 kPa (100 psig) e incluso más preferentemente de 0 kPa (0 psig) a 483 kPa (70 psig). El tiempo de contacto de los suministros orgánicos con el catalizador puede variar de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 60 segundos, sin embargo, pueden usarse tiempos más largos o más cortos.

La reacción de fluoración se lleva a cabo preferentemente para lograr una conversión de aproximadamente un 50 % o, preferentemente, aproximadamente un 90 % o más alta. La conversión se calcula por el número de moles de reactivo consumido dividido por el número de moles de reactivo suministrado al reactor multiplicado por 100. La selectividad para 1233xf alcanzada es preferentemente de aproximadamente un 60 % o más y más preferentemente de aproximadamente un 80 % o más. La selectividad se calcula por el número de moles de producto (1233xf) formado dividido por el número de moles de reactivo consumido.

Esta primera etapa de la reacción puede realizarse en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase de vapor. En determinadas realizaciones, el reactor está construido a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y el catalizador tales como revestimientos de Hastalloy, Níquel, Incoloy, Inconel, Monel y fluoropolímero. El recipiente es un lecho de catalizador fijo o lecho fluidizado. Si se desea, pueden emplearse gases inertes tales como nitrógeno o argón en el reactor durante el funcionamiento.

En general, el efluente de la etapa de reacción de fluoración, incluyendo cualquier efluente intermedio que pueda estar presente en disposiciones de reactores multifase, puede procesarse para lograr los grados deseados de separación y/u otro procesamiento. Por ejemplo, en realizaciones en donde el efluente del reactor incluye 1233xf, el efluente generalmente también incluirá HCl y uno o más de HF, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (1232xf), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (1223xd), isómeros de triclorofluoropropeno (1231), 2-cloro-1,1,1,2-tetracloropropano (244bb) y 1230xa, 1230xf y/o 240db sin reaccionar. Alguna porción o sustancialmente todos estos componentes del producto de reacción pueden recuperarse de la mezcla de reacción mediante cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica tales como neutralización y destilación. Se espera que los materiales de partida sin reaccionar y el HF puedan reciclarse, total o parcialmente, para mejorar el rendimiento global del 1233xf deseado. 1232xf y cualquier 1231 formado también pueden reciclarse.

Opcionalmente, el cloruro de hidrógeno se recupera después del resultado de la reacción de fluoración. La recuperación del cloruro de hidrógeno se lleva a cabo mediante destilación convencional donde se retira del destilado. Como alternativa, el HCl puede recuperarse o retirarse usando agua o depuradores cáusticos. Cuando se usa un extractor de agua, el HCl se retira como una solución acuosa. Cuando se usan depuradores cáusticos, el HCl se retira del sistema como una sal de cloruro en solución acuosa.

La segunda etapa del proceso para formar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, 1233xf se convierte en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb). En una realización, esta etapa puede realizarse en la fase líquida en un reactor de fase líquida, que puede estar revestido con TFE o PFA. Dicho proceso puede realizarse en un intervalo de temperatura de aproximadamente 70-120 °C y aproximadamente 345-827 kPa (50-120 psig).

Puede usarse cualquier catalizador de fluoración en fase líquida en la invención. Una lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, haluros de metales de transición, óxidos de metales de transición, haluros metálicos del Grupo IVb, haluros metálicos del Grupo Vb o combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son un haluro de antimonio, un haluro de estaño, un haluro de tantalio, un haluro de titanio, un haluro de niobio y haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos específicos de catalizadores de fluoración en fase líquida son SbCl<sub>5</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, MoCl<sub>6</sub>, FeCl<sub>3</sub>, una especie fluorada de SbCl<sub>5</sub>, una especie fluorada de SbCl<sub>3</sub>, una especie fluorada de SnCl<sub>4</sub>, una especie fluorada de TaCl<sub>5</sub>, una especie fluorada de TiCl<sub>4</sub>, una especie fluorada de NbCl<sub>5</sub>, una especie fluorada de MoCl<sub>6</sub>, una especie fluorada de FeCl<sub>3</sub> o combinaciones de los mismos. El pentacloruro de antimonio es el más preferido.

Estos catalizadores pueden regenerarse fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si se desactivan. Un método adecuado para regenerar el catalizador implica hacer fluir una corriente de cloro a través del catalizador. Por ejemplo, pueden añadirse de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 90 g por hora (0,002 a aproximadamente 0,2 lb por hora) de cloro a la reacción en fase líquida por cada 454 g (1 libra) de catalizador de fluoración en fase líquida. Esto puede realizarse, por ejemplo, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas o continuamente a una temperatura de aproximadamente 65 °C a aproximadamente 100 °C.

Esta segunda etapa de la reacción no se limita necesariamente a una reacción en fase líquida y también puede realizarse usando una reacción en fase de vapor o una combinación de fases líquida y de vapor, tales como aquel desvelado en la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. N.º 20070197842. Con este fin, la corriente de suministro que contiene 1233xf se precalienta a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 400 °C y se pone en contacto con un catalizador y agente de fluoración. Los catalizadores pueden incluir agentes de fase de vapor convencionales usados para tal reacción y los agentes de fluoración pueden incluir aquellos generalmente conocidos en la técnica, tales como, pero no limitados a, fluoruro de hidrógeno.

En la tercera etapa de la producción de 1234yf, el 244bb se suministra a un segundo reactor de fase de vapor (reactor de desclorhidratación) para desclorhidratarse para obtener el producto deseado 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (1234yf). Este reactor contiene un catalizador que puede desclorhidratar catalíticamente HCFC-244bb para formar HFO-1234yf.

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metal neutro (o estado de oxidación

- cero) o aleación de metal o carbón activado a granel o en forma soportada. Los catalizadores de haluro metálico u óxido metálico pueden incluir, pero no se limitan a, haluros de metales mono-, bi- y tri-valentes, óxidos y sus mezclas/combinaciones y más preferentemente haluros de metales mono- y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cs}^+$ .
- 5 Los halógenos componentes incluyen, pero no se limitan a,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ . Los ejemplos de haluros de metales mono- o bi-valentes útiles incluyen, pero no se limitan a,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{CsCl}$ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de aquellos conocidos en la técnica anterior, particularmente aquellos que emplean  $\text{HF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HI}$  e  $\text{I}_2$  como la fuente de halogenación.
- 10 Cuando se usan metales, aleaciones de metales y sus mezclas neutras, es decir, cero valentes. Los metales útiles incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  y combinaciones de lo anterior como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero no se limitan a, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.
- 15 Los catalizadores preferidos, pero no limitantes, incluyen carbón activado, acero inoxidable (por ejemplo SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (por ejemplo, Inconel 625), níquel,  $\text{CsCl/MgO}$  al 10 % fluorado y de  $\text{CsCl/MgF}_2$  al 10 %. La temperatura de reacción es preferentemente de aproximadamente 300-550 °C y la presión de reacción puede estar entre aproximadamente 0-1034 kPa (0-150 psig). El efluente del reactor puede alimentarse a un depurador cáustico o a una columna de destilación para retirar el subproducto de  $\text{HCl}$  para producir un producto orgánico libre de ácido que, opcionalmente, puede someterse a una purificación adicional usando una o cualquier combinación de técnicas de purificación que se conocen en la técnica.
- 20

En una realización, los compuestos orgánicos suplementarios se proporcionan como suministros frescos en cantidades eficaces, es decir, no se obtienen de flujos de reciclaje derivados del proceso multietapa.

- 25 En otra realización, los compuestos orgánicos suplementarios están presentes en una o más corrientes de reciclaje derivadas del proceso multietapa como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 8.084.653 y la Solicitud de Patente Publicada de EE.UU. 2009/0240090. En una práctica de esta realización, la invención se dirige a un proceso multietapa para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) que comprende a.) proporcionar, en una fase líquida, 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa), un agente de fluoración y al menos un compuesto orgánico suplementario, a un vaporizador; b.) vaporizar dicho 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa), dicho agente de fluoración y dicho al menos un compuesto orgánico suplementario, para formar una mezcla vaporizada; c.) poner en contacto, en un primer reactor de fase de vapor, dicha mezcla vaporizada con al menos un compuesto de fórmula (I)
- 30



- en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor, opcionalmente en presencia de un catalizador en fase de vapor, para producir una primera composición intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y  $\text{HCl}$ ; b.) separar dicho  $\text{HCl}$  y dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) de dicha primera composición intermedia;
- 40 c.) poner en contacto, en un reactor de fase líquida, dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) separado con un segundo agente de fluoración para producir una segunda composición intermedia que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb); y e.) desclorhidratar, en un segundo reactor de fase de vapor, al menos una porción de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) para producir un producto de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. En otra práctica de esta realización, dicha primera composición intermedia comprende además al menos un compuesto orgánico suplementario. En otra práctica, el proceso comprendió además, en la etapa b.), separar dicho al menos un compuesto orgánico suplementario de dicha primera composición intermedia y reciclar una cantidad eficaz de dicho al menos un compuesto orgánico suplementario separado a dicho vaporizador en la etapa a.). En una realización de esta práctica, dicho reciclaje está sustancialmente libre de 244bb y/o 245cb o contiene estos materiales en cantidades que no son cantidades efectivas. En otra práctica, los compuestos orgánicos suplementarios se proporcionan al vaporizador como una combinación de suministros frescos y de reciclaje. En otra práctica, el proceso comprende, etapa a.), dicho al menos un suplemento orgánico debe estar presente en una cantidad eficaz y por lo tanto reducir la formación de oligómeros y/o polímeros en dicho vaporizador. En otra práctica, dicho agente de fluoración es  $\text{HF}$  y dicho catalizador de fase de vapor opcional es un óxido de cromo, un hidróxido de cromo, un haluro de cromo, un oxihaluro de cromo, un óxido de aluminio, un hidróxido de aluminio, un haluro de aluminio, un oxihaluro de aluminio, un óxido de cobalto, un hidróxido de cobalto, un haluro de cobalto, un oxihaluro de cobalto, un óxido de manganeso, un hidróxido de manganeso, un haluro de manganeso, un oxihaluro de manganeso, un óxido de níquel, un hidróxido de níquel, un haluro de níquel, un oxihaluro de níquel, un óxido de hierro, un hidróxido de hierro, un haluro de hierro, un oxihaluro de hierro, sales inorgánicas de los mismos, derivados fluorados de los mismos y combinaciones de los mismos.
- 50
- 55
- 60

## Ejemplos

### Ejemplo 1

- 65 Este ejemplo ilustra el efecto del suplemento de 1232xf o 1233xf junto con 1230xa y  $\text{HF}$  sobre la vaporización de

1230xa y la formación de residuos no volátiles.

Un sistema que consiste en N<sub>2</sub>, HF y sistemas de suministro orgánico, vaporizador de vapor, supercalentador en forma de U de 2 cm (3/4") de diámetro externo (sumergido en un baño de arena), y se usó un depurador ácido para el estudio de vaporización. Se usó vapor a alta presión (1034 kPa (150 psig)) a velocidad completa para calentar el vaporizador. La presión del proceso se controló controlando la presión en un supercalentador en forma de U, que se mantuvo a 180 °C. El HF y los productos orgánicos (1230xa, 10 % 1232xf/90 % 1230xa, o 10 % 1233xf/90 % 1230xa) se introdujeron en el vaporizador de vapor y luego en el supercalentador en forma de U a velocidades de suministro de 0,91 kg/h y 0,45 kg/h (2,0 lb/h y 1,0 lb/h), respectivamente. Después de ocho horas, el suministro mixto y el vapor se detuvieron y el vaporizador se enfrió en flujo de nitrógeno. A temperatura ambiente, el contenido acumulado en el vaporizador de vapor se drenó y se pesó. Después de eso se añadieron agua y cloruro de metileno a la muestra drenada y se realizó la separación de fases. Una fracción de la fase orgánica separada se sometió a determinación residual no volátil (NVR). Como se muestra en la tabla 1, el suplemento de 1232xf o 1233xf redujo significativamente la acumulación en el vaporizador de vapor a excepción del punto de presión de 138 kPa (20 psig) y la cantidad total de NVR en todas las presiones.

Tabla 1

Sistema	% de org. escurrido en org. suministrado total			Residuo total		
	138 kPa (20 psig)	483 kPa (70 psig)	689 kPa (100 psig)	138 kPa (20 psig)	483 kPa (70 psig)	689 kPa (100 psig)
1230xa/HF	2,8	11,6	10,5	6964	5223	8771
10 % 1232xf-90 % 1230xa/HF	3,7	3,4	3,4	3502	1790	1546
10 % 1233xf-90 % 1230xa/HF	3,6	2,6	3,0	1524	1106	1386

#### Ejemplo 2

La 1230xa usada en este ejemplo contenía 5 ppm de diisopropilamina. Se preparó una mezcla de 10 % en peso de 1233xf-90 % en peso de 1230xa como materia prima. Se cargaron 6,5 l de catalizador de óxido de cromo pre-fluorado en un reactor Monel 400 de 10 cm (4 pulgadas). El reactor se calentó hasta aproximadamente 180 °C en flujo de nitrógeno. La alimentación de HF anhidro se inició después a un caudal de 0,86 kg/h (1,9 lb/h). Después de pasar por una columna Mol Sieve 3A con un caudal de 0,50 kg/h (1,1 lb/h), el suministro orgánico se combinó con el suministro de HF. El suministro mixto de HF y orgánico se introdujo en un vaporizador para vaporización y después en el reactor para reacción. La temperatura de reacción (temperatura de punto caliente) se aumentó a aproximadamente 200 °C una vez que se inició la reacción. La presión del reactor se ajustó a 483 kPa (70 psig). Se tomaron muestras periódicamente de la corriente del producto y se analizaron por GC y GC-EM durante la reacción. Los resultados mostraron que la conversión de 1230xa fue casi del 100 % y las selectividades promedio de 1233xf, 1232xf, 244bb fueron aproximadamente 97,9 %, 0,3 % y 1,5 %, respectivamente, durante el período de tiempo del estudio de reacción que duró aproximadamente 300 horas.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reducir la polimerización de un reactivo de partida que comprende:

5 proporcionar una composición en fase líquida que comprende un compuesto de fórmulas I, II y/o III



10



15

y uno o más compuestos orgánicos suplementarios distintos del compuesto de fórmulas I, II y/o III, en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor; y calentar dicha composición de partida para formar una composición en fase de vapor, estando presente dicho compuesto orgánico suplementario en una cantidad que varía del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 3 al 30 % en peso y más preferentemente del 5 al 15 % en peso y en donde dicho suplemento orgánico es un halocarburo o haloolefina y tiene un punto de ebullición que es inferior al punto de ebullición para el compuesto de Fórmulas I, II o III y en donde el suplemento orgánico es químicamente compatible con el compuesto de Fórmulas I, II o III y con fluoruro de hidrógeno.

20

2. Un proceso para preparar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que comprende:

25 proporcionar en una fase líquida una composición de partida que comprende al menos un compuesto de fórmulas I, II y/o III:

25



30



35

en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor; y vaporizar dicha composición de partida con uno o más compuestos orgánicos suplementarios, distintos del compuesto de fórmulas I, II y/o III, para formar una composición en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 1 en presencia de un agente de fluoración, preferentemente fluoruro de hidrógeno, estando presentes dichos uno o más compuestos orgánicos suplementarios en una cantidad que varía del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 3 al 30 % en peso y más preferentemente del 5 al 15 % en peso y en donde dicho suplemento orgánico es un halocarburo o una haloolefina y tiene un punto de ebullición que es inferior al punto de ebullición para el compuesto de Fórmulas I, II o III y en donde el suplemento orgánico es químicamente compatible con el compuesto de Fórmulas I, II o III y con fluoruro de hidrógeno; y poner en contacto dicha composición de partida vaporizada y una cantidad eficaz de dicho agente de fluoración vaporizado en presencia de un catalizador de fluoración para producir una composición final que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

40

45

3. El proceso de la reivindicación 1, donde en la fase líquida la composición comprende además fluoruro de hidrógeno.

50

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el compuesto orgánico suplementario se selecciona del grupo que consiste en triclorofluoropropeno (1231), 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (1232xf), 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (1223xd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf), 2-cloro-1,1,1,2-tetracloropropano (244bb), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), difluorometano (HFC-32), pentafluoroetano (HFC-125), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), trifluoroetano (HFC-143), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y combinaciones de los mismos.

55

5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos un compuesto de fórmulas I, II o III es un compuesto que comprende al menos una X que es un cloro, preferentemente en donde al menos un compuesto de fórmulas I, II o III es un compuesto donde todas las X son cloro.

60

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el al menos un compuesto de fórmula I comprende 1,1,2,3-tetracloropropeno o en donde el al menos un compuesto de fórmula II comprende 2,3,3,3-tetracloropropeno o en donde el al menos un compuesto de fórmula III comprende 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

65

7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el contacto de dicha composición de partida con un agente de fluoración se produce en una fase de vapor.

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el catalizador de fluoración es un catalizador en

fase de vapor, preferentemente en donde el catalizador en fase de vapor se selecciona del grupo que consiste en un óxido de cromo, un hidróxido de cromo, un haluro de cromo, un oxihaluro de cromo, un óxido de aluminio, un hidróxido de aluminio, un haluro de aluminio, un oxihaluro de aluminio, un óxido de cobalto, un hidróxido de cobalto, un haluro de cobalto, un oxihaluro de cobalto, un óxido de manganeso, un hidróxido de manganeso, un haluro de manganeso, un oxihaluro de manganeso, un óxido de níquel, un hidróxido de níquel, un haluro de níquel, un oxihaluro de níquel, un óxido de hierro, un hidróxido de hierro, un haluro de hierro, un oxihaluro de hierro, sales inorgánicas de los mismos, derivados fluorados de los mismos y combinaciones de los mismos, más preferentemente en donde el catalizador comprende un óxido de cromo y aún más preferentemente en donde el catalizador comprende  $Cr_2O_3$ .

9. Un proceso para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (1234yf) que comprende:

poner en contacto una primera composición intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno fabricado de acuerdo con la reivindicación 2 con un segundo agente de fluoración para producir una segunda composición intermedia que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; y desclorhidratar al menos una porción de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir un producto de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno.

10. Un proceso multietapa para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf), que comprende:

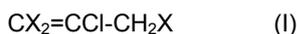
a.) proporcionar, en una fase líquida, 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa), un primer agente de fluoración y al menos un compuesto orgánico suplementario, a un vaporizador; estando presente dicho compuesto orgánico suplementario en una cantidad que varía del 1 % en peso al 50 % en peso, preferentemente del 3 % en peso al 30 % en peso y más preferentemente del 5 % en peso al 15 % en peso y que no sea un compuesto de fórmulas I, II o III



en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor

b.) vaporizar dicho 1,1,2,3-tetracloropropeno (1230xa), dicho primer agente de fluoración y dicho al menos un compuesto orgánico suplementario, para formar una mezcla vaporizada;

c.) poner en contacto, en un primer reactor de fase de vapor, dicha mezcla vaporizada con al menos un compuesto de fórmula I



en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos una X no sea flúor, opcionalmente en presencia de un catalizador en fase de vapor, para producir una primera composición intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y HCl;

d.) separar dicho HCl, y al menos una porción de dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf), de dicha primera composición intermedia;

e.) poniendo en contacto, en un reactor de fase líquida, dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) separado con un segundo agente de fluoración para producir una segunda composición intermedia que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb); y

f.) desclorhidratar, en un segundo reactor de fase de vapor, al menos una porción de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) para producir un producto de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, en donde dicha alimentación conjunta orgánica es un halocarburo o una haloolefina y tiene un punto de ebullición que es inferior al punto de ebullición para el compuesto de Fórmulas I, II o III y en donde el suplemento orgánico es químicamente compatible con el compuesto de Fórmulas I, II o III y con el primer agente de fluoración.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde dicha primera composición intermedia comprende además al menos un compuesto orgánico suplementario, opcionalmente que comprende además en la etapa b.) separar dicho al menos un compuesto orgánico suplementario de dicha primera composición intermedia y reciclar una cantidad eficaz de dicho al menos un compuesto orgánico suplementario separado a dicho vaporizador en la etapa a.).

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 10-11 en donde dicho agente de fluoración es HF y dicho catalizador de fase de vapor opcional es un óxido de cromo, un hidróxido de cromo, un haluro de cromo, un oxihaluro de cromo, un óxido de aluminio, un hidróxido de aluminio, un haluro de aluminio, un oxihaluro de aluminio, un óxido de cobalto, un hidróxido de cobalto, un haluro de cobalto, un oxihaluro de cobalto, un óxido de manganeso, un hidróxido de manganeso, un haluro de manganeso, un oxihaluro de manganeso, un óxido de níquel, un hidróxido de níquel, un haluro de níquel, un oxihaluro de níquel, un óxido de hierro, un hidróxido de hierro, un haluro de hierro, un oxihaluro de hierro, sales inorgánicas de los mismos, derivados fluorados de los mismos y combinaciones de los mismos.