

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 350**

51 Int. Cl.:

C09K 3/30 (2006.01)

C09K 5/04 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2010** **E 14195315 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 2845891**

54 Título: **Composiciones que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno**

30 Prioridad:

22.12.2009 US 289027 P

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

22.05.2020

73 Titular/es:

THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC (100.0%)
1007 Market Street
Wilmington DE 19801, US

72 Inventor/es:

NAPPA, MARIO JOSEPH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 762 350 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

Composiciones que comprenden 2,3,3,3-tetrafluoropropeno y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno

Campo de la invención

5 La presente descripción se refiere al campo de composiciones que pueden ser útiles como composiciones para transferencia térmica, propulsores de aerosol, agentes espumantes (agentes de soplado), disolventes, agentes limpiadores, fluidos portadores, agentes para secado por desplazamiento, agentes para pulido por abrasión, medios para polimerización, agentes espumantes para poliolefinas y poliuretano, dieléctricos gaseosos, agentes extintores y agentes supresores de fuego en forma líquida o gaseosa. En particular, la presente descripción se refiere a
10 composiciones que pueden ser útiles como composiciones para transferencia térmica, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf o 1234yf) o las composiciones que comprenden 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb o 245eb) que son útiles en procedimientos para producir HFO-1234yf.

Antecedentes de la invención

15 Nuevas regulaciones medioambientales han llevado a la necesidad de nuevas composiciones para uso en aparatos de refrigeración, de acondicionamiento de aire y bombas de calor. Tienen particular interés los compuestos con bajo potencial de calentamiento global.

El documento WO 2009/137658 A2 se refiere a composiciones que comprenden HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFC-244db y/o HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional.

Compendio de la invención

20 Los solicitantes han hallado que, al preparar estos nuevos compuestos con bajo potencial de calentamiento global, tales como HFO-1234yf, ciertos compuestos adicionales están presentes en pequeñas cantidades.

Por lo tanto, según la presente invención se proporciona una composición que comprende HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo consistente en HCFO-1233zd, HCFO-1233yf, HCFO-1232xf, HCFO-1233xf, HCFO-1223za, HCFO-1224zb, HCFO-1231xf, HCO-1250xf, HCC-260da, HCC-260db, HCC-240aa, HCO-1230xa, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1234ze, HFC-245cb, HFO-1243zf, HFO-1225zc, HCFC-241db y
25 HCFC-242dc, en donde la composición comprende HCFO-1232xf. La composición puede contener menos de 1 por ciento en peso del al menos un compuesto adicional, basado en el peso total de la composición.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una secuencia de reacción útil para formar composiciones de la presente invención.

Descripción detallada

30 Composiciones

Se ha sugerido el uso de HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) como refrigerante, fluido para transferencia térmica, propulsor de aerosol, agente para expansión de espuma, entre otros usos. Ventajosamente, también se ha encontrado que el HFO-1234yf tiene un bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés) según lo informado por V. C. Papadimitriou, *et al.*, en Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, volumen 9, páginas 1-13. Así pues, el HFO-1234yf es un buen candidato para reemplazar a los refrigerantes HFC saturados con mayor GWP.
35

Las composiciones de la presente invención comprenden HFO-1234yf y un compuesto adicional, opcionalmente dos compuestos adicionales, o tres o más compuestos adicionales.

Las composiciones de la presente invención comprenden HFO-1234yf y HCFO-1232xf.

40 En una realización, las composiciones de la presente invención comprenden al menos un compuesto seleccionado de HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFO-1231xf, HCFC-242dc y HCFC-241db.

En una realización, la cantidad total de compuesto o compuestos adicionales en la composición que comprende HFO-1234yf se sitúa en el intervalo de más de cero por ciento en peso a menos de 1 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición. En otra realización, la cantidad total de compuesto o compuestos adicionales se sitúa en el intervalo de más de cero por ciento en peso a menos de 0,5 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición.
45

En una realización, las composiciones que comprenden HFO-1234yf y otros compuestos pueden comprender además un compuesto trazador específico, tal como HFC-245cb. En esta realización, el trazador HFC-245cb puede estar presente en la composición en una concentración de 1 parte por millón (ppm) a 1.000 ppm. En otra realización, el trazador HFC-245cb puede estar presente en una concentración de 1 ppm a 500 ppm. Como alternativa, el
50

trazador HFC-245cb puede estar presente en una concentración de 10 ppm a 300 ppm.

Las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden HFO-1234yf son útiles como composiciones para transferencia térmica con bajo potencial de calentamiento global (GWP), propulsor de aerosol, agentes espumantes, agentes de soplado, disolventes, agentes limpiadores, fluidos portadores, agentes para secado por desplazamiento, agentes para pulido por abrasión, medios para polimerización, agentes de expansión para poliolefinas y poliuretano, dieléctricos gaseosos, agentes extintores y agentes supresores de fuego en forma líquida o gaseosa. Las composiciones descritas pueden actuar como fluido de trabajo utilizado para transportar calor desde una fuente de calor a un sumidero de calor. Estas composiciones para transferencia térmica también pueden ser útiles como refrigerante en un ciclo en donde el fluido experimente un cambio de fase; es decir, de líquido a gas y a la inversa, o viceversa.

Los ejemplos de sistemas de transferencia térmica incluyen, pero sin limitación, acondicionadores de aire, congeladores, frigoríficos, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, cámaras frigoríficas, frigoríficos móviles, unidades móviles de acondicionamiento de aire, y sus combinaciones.

En la presente memoria, "aparato móvil de refrigeración", "acondicionador de aire móvil" o "aparato calefactor móvil" se refieren a cualquier aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de calefacción incorporado en una unidad de transporte por carretera, por ferrocarril, marítimo o aéreo. Además, las unidades móviles de refrigeración o de acondicionamiento de aire incluyen aquellos aparatos que son independientes de cualquier transportador móvil, y que se conocen como sistemas "intermodales". Tales sistemas intermodales incluyen "contenedores" (transporte combinado marítimo/terrestre) así como "cuerpos intercambiables" (transporte combinado por carretera/ferrocarril).

En la presente memoria, "sistemas para transferencia térmica estacionarios" son sistemas asociados a edificios de cualquier tipo, situados dentro de los mismos o ligados a ellos. Estas aplicaciones estacionarias pueden ser acondicionadores de aire estacionarios y bombas de calor estacionarias (que incluyen, pero sin limitación, enfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, comerciales o industriales, y que incluyen aparatos de ventana, sistemas sin conductos, con conductos, terminales compactas, enfriadores y sistemas exteriores, pero conectados al edificio, tales como sistemas de tejado). En aplicaciones de refrigeración estacionarias, las composiciones descritas pueden ser útiles en equipos de refrigeración de alta temperatura, de temperatura media y/o de baja temperatura, entre ellos frigoríficos y congeladores comerciales, industriales o residenciales, máquinas para producir hielo, frigoríficos y congeladores autónomos, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, cámaras y armarios frigoríficos y congeladores, y sistemas combinados. En algunas realizaciones, las composiciones descritas se pueden utilizar en sistemas de frigoríficos y/o congeladores de supermercados.

En la Tabla 1 se definen los compuestos que pueden estar presentes, además de HFO-1234yf y HCFO-1232xf, en las composiciones descritas.

TABLA 1

Código	Fórmula	Nombre
		propileno
HCO-1260zf	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	3-cloropropeno
HCO-1250xf	$\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	2,3-dicloropropeno
HCC-260da	$\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$	1,2,3-tricloropropano
HCC-260db	$\text{CH}_3\text{CHClCHCl}_2$	1,1,2-tricloropropano
HCC-250aa	$\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,2,2,3-tetracloropropano
HCC-240aa	$\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1,1,2,2,3-pentacloropropano
HCO-1230xa	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	1,1,2,3-tetracloropropeno
HCFO-1233xf	$\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$	2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1233zd	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$	1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

Código	Fórmula	Nombre
HCFC-244bb	$\text{CF}_3\text{CFCICH}_3$	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano
HCFC-244db	$\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{F}$	2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano
HFO-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HFC-245cb	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,2,2-pentafluoropropano
HFO-1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1223za	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CCl}_2$	1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno
HCFO-1224zb	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CClF}$	1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropeno
HFO-1225zc	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	1,1,3,3,3-pentafluoropropeno
HCFC-241db	$\text{CCl}_2\text{FCHCICH}_2\text{Cl}$	1-cloro-1,1,2,3-tetrafluoropropano
HCFC-242dc	$\text{CClF}_2\text{CHCICH}_2\text{Cl}$	1,1-difluoro-1,2,3-tricloropropano
HCFO-1232xf	$\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CH}_2$	2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno
HCFO-1231xf	$\text{CCl}_2\text{FCCl}=\text{CH}_2$	2,3,3-tricloro-3-fluoropropeno
HCFO-1233yf	$\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	3-cloro-2,3,3-trifluoropropeno
HCFC-243db	$\text{CF}_3\text{CHCICH}_2\text{Cl}$	2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano
HFC-245fa	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,3,3-pentafluoropropano

El HCFO-1233xf, el HCFC-244bb y muchos otros compuestos enumerados en la Tabla 1 están disponibles de fabricantes de productos químicos especiales, entre ellos SynQuest Laboratories, Inc. (Alachua, FL, EE.UU.), o pueden producirse mediante métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el HCFO-1233xf y el HCFC-244bb se pueden preparar por cloración no catalítica de HFO-1243zf, como se describe en la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO2008/054782, publicada el 8 de mayo de 2008. Además, el HCFO-1233xf y el HCFC-244bb se pueden preparar por fluoración catalítica de HCFC-243db, como se describe en la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO2008/054781, publicada el 8 de mayo de 2008. Los compuestos adicionales presentes en cada composición descrita dependerán del método de fabricación.

Como alternativa, se puede producir HCO-1230xa a partir de 1,2,3-tricloropropano, como se describe en el documento US2007/0197842 A1. Además, en el documento US2007/0197842 se describe la reacción de HCO-1230xa con HF en presencia de catalizador, en fase de vapor, para formar HCFO-1233xf. Como alternativa, también se puede producir HCFO-1233xf por fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), con fluoración adicional que forma HCFC-244bb y posterior deshidrocloración que forma HFO-1234yf, como se describe en el documento US2009/0240090.

Algunos de los compuestos enumerados en la Tabla 1 pueden existir en más de un isómero, en particular el HFO-1234ze, el HCFO-1233zd y el HCFO-1224zb. Por ejemplo, el HFO-1234ze puede existir como isómero *E* o como isómero *Z*. En la presente memoria, se pretende que "HFO-1234ze" se refiera al isómero *E*, al isómero *Z* o a cualquier mezcla de estos isómeros. En la presente memoria, se pretende que "HCFO-1233zd" se refiera al isómero *E*, al isómero *Z* o a cualquier mezcla de estos isómeros. En la presente memoria, se pretende que "HFO-1224zb" se refiera al isómero *E*, al isómero *Z* o a cualquier mezcla de estos isómeros.

En la Figura 1 se muestra la serie de reacciones que pueden formar las composiciones de la presente invención. La secuencia de pasos comienza con la cloración de propileno por reacción con cloro, Cl_2 , para formar cloruro de alilo o HCO-1260zf ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$). El siguiente paso implica cloración adicional, en presencia de Cl_2 , para producir HCC-260db ($\text{CH}_2\text{ClCHCICH}_2\text{Cl}$). La reacción de HCC-260db con NaOH acuoso (u otra solución cáustica) forma HCO-1250xf ($\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$). Y la reacción de HCO-1250xf con cloro, Cl_2 , produce HCC-250aa ($\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, o 1,2,2,3-tetracloropropano). Una cloración adicional con Cl_2 producirá HCC-240da ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). La reacción de HCC-240da con NaOH acuoso (u otra solución cáustica) formará HCO-1230xa ($\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$).

En otra realización, cualquiera de las composiciones descritas en lo que antecede puede comprender adicionalmente fluoruro de hidrógeno (HF), debido a la presencia de HF, ya sea como reactivo o como subproducto de la química de la reacción en que se produce cada composición.

- 5 Destacan las composiciones que están exentas de HCl, las composiciones que están exentas de HF y las composiciones que están exentas tanto de HCl como de HF. Tienen particular interés las composiciones que están exentas de ácido. Los ácidos pueden eliminarse mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como destilación y lavado con agua o agentes cáusticos.

Fluoración de HCO-1230xa

- 10 Se puede fluorar el HCO-1230xa por reacción con fluoruro de hidrógeno (HF) en presencia de un catalizador, para producir HCFO-1233xf. Esta reacción se muestra en la Figura 1.

- 15 La reacción de fluorocloración se puede efectuar en fase líquida o en fase de vapor. Para las realizaciones de la invención en fase líquida, la reacción de HCO-1230xa con HF se puede llevar a cabo en un reactor para fase líquida que funcione en modo por lotes, en modo semi-por lotes, en modo semicontinuo o en modo continuo. En el modo por lotes se combinan HCO-1230xa y HF en un autoclave u otro recipiente de reacción adecuado y se calientan hasta la temperatura deseada.

- 20 En una realización, esta reacción se lleva a cabo en modo semi-por lotes, alimentando HCO-1230xa a un reactor para fase líquida que contiene HF. En otra realización se puede alimentar HF a un reactor para fase líquida que contiene una mezcla de HCO-1230xa y productos de reacción formados por la reacción de HF y HCO-1230xa. En otra realización del procedimiento en fase líquida, se pueden alimentar simultáneamente HF y HCO-1230xa, en la relación estequiométrica deseada, al reactor que contiene una mezcla de HF y productos de reacción formados por la reacción de HF y HCO-1230xa.

Son temperaturas adecuadas para la reacción de HF con HCO-1230xa en el reactor para fase líquida, en una realización, las de 80°C a 180°C y, en otra realización, las de 100°C a 150°C. Las temperaturas más altas originan típicamente una mayor conversión de HCO-1230xa.

- 25 Una relación molar adecuada de HF con respecto a la cantidad total de HCO-1230xa alimentada al reactor para fase líquida es, en una realización, al menos estequiométrica (HF aproximadamente 3:1 frente a HCO-1230xa) y, en otra realización, va de 5:1 a 100:1. Destacan realizaciones en donde la relación molar de HF frente a HFO-1243zf va de 8:1 a 50:1.

- 30 La presión del reactor en el procedimiento en fase líquida no es crítica, y en las reacciones por lotes es habitualmente la presión autógena del sistema a la temperatura de reacción. La presión del sistema aumenta a medida que se forma cloruro de hidrógeno debido al reemplazo de los sustituyentes hidrógeno por cloro, y debido al reemplazo de los sustituyentes cloro por flúor en los materiales de partida y en los productos intermedios de reacción. En un proceso continuo, es posible ajustar la presión del reactor de manera que se dejan salir del reactor, opcionalmente a través de una columna o condensador empaquetados, los productos de la reacción con menor punto de ebullición. De esta manera, los intermedios con mayor punto de ebullición permanecen en el reactor y los productos volátiles son eliminados. Las presiones de reactor típicas van de 239 kPa (20 psig (siglas inglesas de libras por pulgada cuadrada, manométricas)) a 6.994 kPa (1.000 psig).

- 40 En algunas realizaciones, en donde se lleva a cabo la reacción utilizando un procedimiento en fase líquida, los catalizadores que se pueden emplear incluyen carbono, AlF_3 , BF_3 , $\text{FeCl}_{3-a}\text{F}_a$ (donde $a =$ de 0 a 3), FeX_3 soportado sobre carbono, $\text{SbCl}_{3-a}\text{F}_a$, AsF_3 , $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (donde $b =$ de 0 a 5 y $M =$ Sb, Nb, Ta o Mo) y $\text{M}'\text{Cl}_{4-c}\text{F}_c$ (donde $c =$ de 0 a 4 y $M' =$ Sn, Ti, Zr o Hf). En otra realización, los catalizadores para el procedimiento en fase líquida son $\text{MCl}_{5-b}\text{F}_b$ (donde $b =$ de 0 a 5 y $M =$ Sb, Nb o Ta).

- 45 En otra realización, la reacción de HF con HCO-1230xa se efectúa en fase de vapor. Se utiliza típicamente un reactor calentado. Son posibles varias configuraciones de reactor, entre ellas las orientaciones horizontal o vertical del reactor, así como la secuencia de reacción del HCO-1230xa con HF. En una realización de la invención se puede vaporizar inicialmente el HCO-1230xa y alimentarlo al reactor en forma de gas.

Son temperaturas adecuadas para la reacción en fase de vapor las de 120°C a 500°C. Las temperaturas más altas dan lugar a una mayor conversión de HCO-1230xa y a mayores grados de fluoración y halogenación en los compuestos convertidos.

- 50 Las presiones de reactor adecuadas en el reactor para fase de vapor pueden ir de 101 a 3.040 kPa (de 1 a 30 atmósferas). Se puede emplear ventajosamente una presión de 1.520 a 2.533 kPa (de 15 a 25 atmósferas) para facilitar la separación del HCl con respecto a otros productos de reacción, y el tiempo de reacción adecuado puede variar de 1 a 120 segundos, preferiblemente de 5 a 60 segundos.

- 55 La relación molar de HF frente a la cantidad total de HCO-1230xa para la reacción en fase de vapor va, en una realización, desde la relación estequiométrica de HF frente a la cantidad total de HCO-1230xa (HF 3:1 frente a

HCO-1230xa) hasta 50:1 y, en otra realización, de 10:1 a 30:1.

En una realización, en la zona de reacción para la reacción en fase de vapor de HF con (HF 3:1 respecto a HCO-1230xa) se emplea un catalizador. Los catalizadores de clorofluoración que se pueden utilizar en la reacción en fase de vapor incluyen carbono; grafito; alúmina; alúmina fluorada; fluoruro de aluminio; alúmina soportada sobre carbono; fluoruro de aluminio soportado sobre carbono; alúmina fluorada soportada sobre carbono; fluoruro de magnesio soportado sobre fluoruro de aluminio; metales (incluidos metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas); metales soportados sobre fluoruro de aluminio; metales soportados sobre alúmina fluorada; metales soportados sobre alúmina; y metales soportados sobre carbono; mezclas de metales.

Los metales adecuados para el uso como catalizadores (opcionalmente soportados sobre alúmina, fluoruro de aluminio, alúmina fluorada o carbono) incluyen cromo, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, manganeso, renio, escandio, itrio, lantano, titanio, circonio y hafnio, cobre, plata, oro, zinc y/o metales que tienen un número atómico de 58 a 71 (es decir, los metales lantánidos). En una realización, cuando se emplea sobre un soporte, el contenido total de metal del catalizador será de 0,1 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador; en otra realización será de 0,1 a 10 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador.

Los catalizadores de clorofluoración adecuados para las reacciones en fase de vapor incluyen catalizadores que contienen cromo, entre ellos óxido de cromo(III) (Cr_2O_3); Cr_2O_3 con otros metales tales como haluros de magnesio o haluros de zinc soportados sobre Cr_2O_3 ; haluros de cromo(III) soportados sobre carbono; mezclas de cromo y magnesio (incluidos los metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportadas sobre grafito; y mezclas de cromo y otros metales (incluidos los metales elementales, óxidos metálicos, haluros metálicos y/u otras sales metálicas) opcionalmente soportados sobre grafito, alúmina o haluros de aluminio tales como el fluoruro de aluminio.

Los catalizadores que contienen cromo son bien conocidos en la técnica. Se pueden preparar mediante métodos de precipitación o bien mediante métodos de impregnación tal como describe Satterfield de manera general en las páginas 87-112 de Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice (Catálisis heterogénea en la práctica industrial), segunda edición (McGraw-Hill, Nueva York, 1991).

Destacan los catalizadores de clorofluoración que comprenden al menos un componente que contiene cromo seleccionado del grupo consistente en alfa-óxido de cromo cristalino, en donde una fracción de 0,05% en átomos a 6% en átomos de los átomos de cromo en la red del alfa-óxido de cromo han sido reemplazados por átomos de cobalto trivalente, y alfa-óxido de cromo cristalino en donde una fracción de 0,05% en átomos a 6% en átomos de los átomos de cromo en la red del alfa-óxido de cromo han sido reemplazados por átomos de cobalto trivalentes que han sido tratados con un agente fluorante. En la publicación de solicitud de patente de EE.UU. US2005/0228202 se han descrito estos catalizadores, inclusive su preparación.

En otra realización, el catalizador en fase de vapor para la reacción de HCO-1230xa con HF puede ser una composición catalítica que comprende Cr_2O_3 , preparada por pirólisis de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como se describe en el documento US 5.036.036.

De manera opcional, se pueden tratar previamente con HF los catalizadores que contienen metal descritos en lo que antecede. Este pretratamiento se puede efectuar, por ejemplo, disponiendo el catalizador que contiene metal en un recipiente adecuado y, a continuación, haciendo pasar HF sobre el catalizador que contiene metal. En una realización, dicho recipiente puede ser el reactor utilizado para realizar la reacción de clorofluoración. En una realización, el tiempo de pretratamiento va de 15 a 300 minutos, y la temperatura de pretratamiento va de 200°C a 450°C.

Fluoración de HCFO-1233xf

En algunas realizaciones se puede emplear HCFO-1233xf para preparar HCFC-HCFC-244bb y/o HFO-1234yf por fluoración. En la Figura 1 se muestran estas reacciones.

En una realización, la reacción de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb se puede llevar a cabo en fase líquida. En otra realización, la reacción se puede llevar a cabo en fase de vapor.

En una realización, la reacción de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb se puede llevar a cabo en un modo por lotes. En otra realización, la reacción se puede llevar a cabo en un modo continuo.

En una realización, una reacción en fase líquida de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. En una realización, el catalizador puede ser un catalizador de ácido de Lewis. En una realización, el catalizador puede ser un catalizador de haluro metálico. En otra realización, el catalizador puede ser al menos un catalizador seleccionado del grupo consistente en haluros de antimonio, haluros de estaño, haluros de talio, haluros de hierro y combinaciones de dos o más de estos. En otra realización, los catalizadores pueden ser al menos un catalizador seleccionado de pentacloruro de antimonio (SbCl_5), tricloruro de antimonio (SbCl_3), pentafluoruro de antimonio (SbF_5), tetracloruro de estaño (SnCl_4), tetracloruro de titanio (TiCl_4), tricloruro de hierro (FeCl_3), y sus combinaciones. En algunas realizaciones, la reacción se puede llevar a cabo con cualquier catalizador

de fluoración conocido para reacciones en fase líquida.

En una realización, la reacción de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb se puede llevar a cabo en ausencia de catalizador.

5 En una realización, una reacción en fase de vapor de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. En una realización, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador a base de cromo, un catalizador a base de hierro, o sus combinaciones. En una realización, el catalizador a base de cromo es un óxido de cromo (p. ej., Cr_2O_3). En una realización, el catalizador a base de hierro puede ser FeCl_3 sobre carbono.

10 En una realización, la reacción en fase de vapor de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb se lleva a cabo en ausencia de catalizador.

Deshidrocloración de HCFC-244bb

En algunas realizaciones se utiliza la deshidrocloración de HCFC-244bb para preparar HFO-1234yf.

En una realización, la deshidrocloración de HCFC-244bb para dar HFO-1234yf se lleva a cabo en fase de vapor.

15 En una realización, la deshidrocloración en fase de vapor se lleva a cabo en presencia de catalizador. En una realización, el catalizador se selecciona de catalizadores basados en carbono y/o en metal. En una realización, el catalizador se puede seleccionar de un carbono activado, un catalizador basado en níquel, un catalizador basado en paladio o cualquier combinación de estos catalizadores. En una realización, el catalizador se puede seleccionar del grupo consistente en malla de Ni, paladio sobre carbono, paladio sobre óxido de aluminio, o combinaciones de estos.

20 En una realización, la deshidrocloración en fase de vapor, catalizada, se lleva a cabo a una temperatura de 200 a 600°C. En otra realización, la deshidrocloración catalítica en fase de vapor se lleva a cabo a una temperatura de 250 a 500°C. La presión de reacción va de 0 a 10,34 bares (150 psi).

25 En otra realización, se prepara HFO-1234yf por deshidrocloración térmica de HCFC-244bb. En una realización, esta reacción discurre en ausencia de catalizador. En una realización, se introduce HCFC-244bb en un recipiente de reacción cuya temperatura se mantiene a una temperatura lo suficientemente alta como para producir la deshidrocloración térmica de HCFC-244bb. En una realización, la temperatura es lo suficientemente alta como para producir la deshidrocloración térmica de HCFC-244bb con una conversión porcentual de al menos 50%. En otra realización, la temperatura es lo suficientemente alta como para producir la deshidrocloración térmica de HCFC-244bb con una conversión porcentual de al menos 65%. En otra realización más, la temperatura es lo suficientemente alta como para producir la deshidrocloración térmica de HCFC-244bb con una conversión porcentual de al menos 80%. En otra realización más, la temperatura es lo suficientemente alta como para producir la deshidrocloración térmica de HCFC-244bb con una conversión porcentual de al menos 70% durante al menos 12 horas de funcionamiento continuo.

35 En una realización se introduce HCFC-244bb en un recipiente de reacción en un recipiente de reacción cuya temperatura se mantiene a una temperatura en el intervalo de 500°C a 700°C. En otra realización se mantiene la temperatura del recipiente de reacción en el intervalo de 500°C a 650°C. En otra realización más, se mantiene la temperatura del recipiente de reacción a una temperatura lo suficientemente alta como para producir la pirólisis de HCFC-244bb para dar HFO-1234yf con una selectividad de 80% o superior. En otra realización más, se mantiene la temperatura del recipiente de reacción a una temperatura suficientemente alta como para producir la pirólisis de HCFC-244bb para dar HFO-1234yf con una selectividad de 85% o superior.

40 En una realización, tanto para la reacción de deshidrocloración catalizada como para la sin catalizar, la zona de reacción es un recipiente de reacción constituido por materiales que son resistentes a la corrosión. En una realización, estos materiales comprenden aleaciones, tales como aleaciones a base de níquel tales como Hastelloy®, aleaciones de níquel-cromo disponibles comercialmente de Special Metals Corp. bajo la marca registrada Inconel® (en lo sucesivo, "Inconel®") o aleaciones de níquel-cobre disponibles comercialmente de Special Metals Corp. (New Hartford, Nueva York) bajo la marca registrada Monel®, o recipientes con revestimientos de fluoropolímero.

45 En una realización se precalienta el HCFC-244bb en un vaporizador a una temperatura en el intervalo de 30°C a 100°C. En otra realización se precalienta el HCFC-244bb en un vaporizador a una temperatura en el intervalo de 30°C a 80°C.

50 En algunas realizaciones se utiliza un gas diluyente inerte como gas portador para el HCFC-244bb. En una realización, el gas portador seleccionado es nitrógeno, argón, helio o dióxido de carbono.

Sin mayor elaboración, se cree que un experto en la materia puede, utilizando la descripción de la presente memoria, poner en práctica la presente invención en toda su extensión. Por lo tanto, las siguientes realizaciones

específicas deben interpretarse como meramente ilustrativas, y no limitan de ningún modo el resto de la descripción.

Utilidad

Las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden HFO-1234yf son útiles como composiciones para transferencia térmica con bajo potencial de calentamiento global (GWP), propulsor de aerosol, agentes para expansión de espuma (también conocidos como agentes espumantes o agentes de soplado), disolventes, agentes limpiadores, fluidos portadores, agentes para secado por desplazamiento, agentes para pulido por abrasión, medios para polimerización, agentes espumantes para poliolefinas y poliuretano, dieléctricos gaseosos, agentes extintores y agentes supresores de fuego en forma líquida o gaseosa. Las composiciones descritas pueden actuar como fluido de trabajo utilizado para transportar calor desde una fuente de calor a un sumidero de calor. Estas composiciones para transferencia térmica también pueden ser útiles como refrigerante en un ciclo en donde el fluido experimente un cambio de fase; es decir, de líquido a gas y a la inversa, o viceversa.

Los ejemplos de sistemas de transferencia térmica incluyen, pero sin limitación, acondicionadores de aire, congeladores, frigoríficos, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, cámaras frigoríficas, frigoríficos móviles, unidades móviles de acondicionamiento de aire, y sus combinaciones.

En una realización, las composiciones que comprenden HFO-1234yf son útiles en sistemas móviles de transferencia térmica, que incluyen sistemas o aparatos de refrigeración, de acondicionamiento de aire o bombas de calor. En otra realización, las composiciones son útiles en sistemas estacionarios de transferencia térmica, que incluyen sistemas o aparatos de refrigeración, de acondicionamiento de aire o bombas de calor.

En la presente memoria, "sistemas móviles de transferencia térmica" se refiere a cualquier aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de calefacción incorporado en una unidad de transporte por carretera, ferrocarril, marítimo o aéreo. Además, las unidades móviles de refrigeración o de acondicionamiento de aire incluyen aquellos aparatos que son independientes de cualquier transportador móvil, y que se conocen como sistemas "intermodales". Tales sistemas intermodales incluyen "contenedores" (transporte combinado marítimo/terrestre) así como "cuerpos intercambiables" (transporte combinado por carretera/ferrocarril).

En la presente memoria, los sistemas para transferencia térmica estacionarios son sistemas que están fijos en un lugar durante su funcionamiento. Un sistema de transferencia térmica estacionario puede estar asociado a edificios de cualquier tipo, situado dentro de los mismos o ligado a ellos, o bien puede consistir en dispositivos independientes ubicados al aire libre, tales como una máquina expendedora de refrescos. Estas aplicaciones estacionarias pueden ser acondicionadores de aire estacionarios y bombas de calor estacionarias (que incluyen, pero sin limitación, enfriadores, bombas de calor de alta temperatura, sistemas de acondicionamiento de aire residenciales, comerciales o industriales, y entre ellos aparatos de ventana, sistemas sin conductos, sistemas con conductos, terminales compactas, enfriadores y sistemas exteriores, pero conectados al edificio, tales como sistemas de azotea). En aplicaciones de refrigeración estacionarias, las composiciones descritas pueden ser útiles en equipos de refrigeración de alta temperatura, de temperatura media y/o de baja temperatura, entre ellos frigoríficos y congeladores comerciales, industriales o residenciales, máquinas para producir hielo, frigoríficos y congeladores autónomos, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, cámaras y armarios frigoríficos y congeladores, y sistemas combinados. En algunas realizaciones, las composiciones descritas pueden utilizarse en sistemas de frigoríficos para supermercados.

Por lo tanto, según la presente invención, las composiciones descritas en la presente memoria que contienen HFO-1234yf pueden ser útiles en métodos para producir enfriamiento, producir calor y transferir calor.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden ser útiles como sustitutos con bajo potencial de calentamiento global (GWP) para refrigerantes utilizados en la actualidad, incluidos, pero sin limitación, R134a (o HFC-134a, 1,1,1,2-tetrafluoroetano), R22 (o HCFC-22, clorodifluorometano), R12 (CFC-12, diclorodifluorometano); R407C (designación ASHRAE para una mezcla de 52 por ciento en peso de R134a, 25 por ciento en peso de R125 (pentafluoroetano) y 23 por ciento en peso de R32 (difluorometano)); R410A (designación ASHRAE para una mezcla de 50 por ciento en peso de R125 y 50 por ciento en peso de R32); y R404A (designación ASHRAE para una mezcla de 44 por ciento en peso de R125, 52 por ciento en peso de R143a (1,1,1-trifluoroetano) y 4,0 por ciento en peso de R134a), entre otros.

En muchas aplicaciones, algunas realizaciones de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf son útiles como refrigerantes y proporcionan un rendimiento de enfriamiento (es decir, capacidad de enfriamiento y eficiencia energética) al menos comparable al del refrigerante para el que se busca un sustituto.

En otra realización se proporciona un método para recargar un sistema de transferencia térmica que contiene un refrigerante que debe ser reemplazado y un lubricante, comprendiendo dicho método extraer del sistema de transferencia térmica el refrigerante que debe ser reemplazado mientras se retiene en dicho sistema una parte sustancial del lubricante, e introducir en el sistema de transferencia térmica una de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf.

En otra realización se proporciona un sistema de intercambio térmico que contiene cualquiera de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf, en donde dicho sistema se selecciona del grupo que consiste en acondicionadores de aire, congeladores, frigoríficos, bombas de calor, enfriadores de agua, enfriadores de evaporador inundado, enfriadores de expansión directa, cámaras frigoríficas, frigoríficos móviles, unidades móviles de acondicionamiento de aire y sistemas que tienen combinaciones de estos. Además, las composiciones que comprenden HFO-1234yf pueden ser útiles en sistemas de bucle secundario en donde estas composiciones sirven como refrigerante primario, proporcionando así enfriamiento a un fluido de transferencia térmica secundario que enfría con ello una ubicación remota.

Los sistemas de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor por compresión de vapor, incluyen un evaporador, un compresor, un condensador y un dispositivo de expansión. Un ciclo de compresión de vapor reutiliza el refrigerante en múltiples pasos produciendo un efecto de enfriamiento en un paso y un efecto de calentamiento en un paso distinto. El ciclo se puede describir de manera sencilla como sigue. En un evaporador entra refrigerante líquido a través de un dispositivo de expansión, y el refrigerante líquido hierve en el evaporador, extrayendo calor del ambiente, a una temperatura baja, para formar un gas y producir enfriamiento. El gas a baja presión entra en un compresor, donde se comprime el gas para aumentar su presión y su temperatura. El refrigerante gaseoso a presión superior (comprimido) entra luego al condensador, en donde el refrigerante se condensa y descarga su calor hacia el ambiente. El refrigerante vuelve al dispositivo de expansión, a través del cual se expande el líquido desde el nivel de presión superior en el condensador hasta el nivel de baja presión en el evaporador, repitiendo así el ciclo.

En una realización se proporciona un sistema de transferencia térmica que contiene cualquiera de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf. En otra realización se describe un aparato de refrigeración, de acondicionamiento de aire o de bomba de calor que contiene cualquiera de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf. En otra realización se describe un aparato estacionario de refrigeración o de acondicionamiento de aire que contiene cualquiera de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf. En otra realización más, se describe un aparato móvil de refrigeración o de acondicionamiento de aire que contiene una composición según se describe en la presente memoria.

En otra realización se proporciona un método para producir enfriamiento que comprende evaporar cualquiera de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf en la vecindad de un cuerpo a enfriar, y condensar luego dicha composición.

En otra realización, se proporciona un método para producir calor que comprende condensar cualquiera de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf en la vecindad de un cuerpo a calentar, y evaporar luego dichas composiciones.

En otra realización se describe un método para emplear las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf como composición fluida para transferencia térmica. El método comprende transportar dicha composición desde una fuente de calor a un sumidero de calor.

En otra realización, la presente invención se refiere a composiciones de agente de expansión de espuma que comprenden HFO-1234yf, para uso en la preparación de espumas. En otras realizaciones, la invención proporciona composiciones espumables, y preferiblemente composiciones de espuma termoestable (tales como de poliuretano, de poliisocianurato o fenólica), y composiciones de espuma termoplástica (tales como de poliestireno, de polietileno o de polipropileno) y método para preparar espumas. En tales realizaciones de espuma, se incluyen como agente de expansión de espuma en composiciones espumables una o varias de las presentes composiciones que comprenden HFO-1234yf, composiciones que preferiblemente incluyen uno o varios componentes adicionales capaces de reaccionar y/o mezclar y formar espuma en las condiciones apropiadas para formar una espuma o estructura celular.

La presente invención se refiere además a un método para formar una espuma que comprende: (a) añadir a una composición espumable una composición que comprende HFO-1234yf de la presente invención; y (b) elaborar la composición espumable en condiciones eficaces para formar una espuma.

Otra realización de la presente invención se refiere al uso de las composiciones de la presente invención que comprenden HFO-1234yf como propulsores en composiciones rociables. Además, la presente invención se refiere a composiciones rociables que comprenden HFO-1234yf. El ingrediente activo a rociar junto con ingredientes inertes, disolventes y otros materiales también puede estar presente en una composición rociable. En una realización, una composición rociable es un aerosol. Las presentes composiciones se pueden utilizar para formular una diversidad de aerosoles industriales u otras composiciones rociables tales como limpiadores por contacto, despolvadores, aerosoles lubricantes, aerosoles desmoldeadores o insecticidas, y aerosoles de consumo tales como productos para el cuidado personal (tales como, p. ej., aerosoles para el cabello, desodorantes y perfumes), productos para el hogar (tales como, p. ej., ceras, abrillantadores, aerosoles para sartenes, ambientadores domésticos e insecticidas para el hogar) y productos para el automóvil (tales como, p. ej., limpiadores y abrillantadores), así como materiales medicinales tales como medicamentos contra el asma y contra la halitosis. Ejemplos de ello incluyen inhaladores de dosis medida (MDI, por sus siglas en inglés) para el tratamiento del asma y otras enfermedades pulmonares obstructivas crónicas, y para administrar medicamentos en membranas mucosas accesibles o por vía intranasal.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir productos en aerosol que comprende el paso de añadir una composición de la presente invención que comprende HFO-1234yf a una formulación, que incluye ingredientes activos en un recipiente de aerosol, en donde dicha composición actúa como propulsor. Además, la presente invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para producir productos en aerosol que comprende el paso de añadir una composición de la presente invención que comprende HFO-1234yf a un envase de tipo barrera para aerosol (tal como un envase de tipo "bolsa dentro de una lata", o un envase de pistón) en donde se mantiene dicha composición separada de otros ingredientes de formulación en un recipiente para aerosol, y en donde dicha composición actúa como propulsor. Además, la presente invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para producir productos en aerosol que comprende el paso de añadir solamente una composición de la presente invención que comprende HFO-1234yf a un envase para aerosol, funcionando dicha composición como ingrediente activo (por ejemplo, un desempolvador o un aerosol para enfriar o congelar).

Las composiciones descritas en la presente memoria que comprenden HCO-1230xa, HCFO-1233xf y HCFC-244bb son útiles en métodos para preparar HFO-1234yf tal como se ha descrito con anterioridad en la presente memoria.

Sin mayor elaboración, se cree que un experto en la materia puede, utilizando la descripción de la presente memoria, poner en práctica la presente invención en toda su extensión. Por lo tanto, las siguientes realizaciones específicas deben interpretarse como meramente ilustrativas, y no limitan de ningún modo el resto de la descripción.

Ejemplos

Procedimiento general para el análisis de producto

El siguiente procedimiento general es ilustrativo del método utilizado para analizar los productos de las reacciones de fluoración. Se muestreó en línea parte del efluente total del reactor, con el fin de efectuar el análisis de productos orgánicos mediante un cromatógrafo de gases equipado con un detector selectivo de masas (GC/MS).

La cromatografía de gases utilizaba un tubo de 6,1 m (20 pies) de largo x 0,32 cm (1/8 de pulgada) de diámetro, que contenía poliéter perfluorado, comercializado bajo la marca registrada Krytox® por E. I. du Pont de Nemours and Company (en lo sucesivo, "DuPont") de Wilmington, Delaware, sobre un soporte de carbono inerte. El flujo de helio era de 30 mL/min ($5,0 \times 10^{-7}$ m³/s). Las condiciones de cromatografía de gases eran de 60°C durante un período sostenido inicial de tres minutos seguido de un programa de temperatura hasta 200°C a una velocidad de 6°C/minuto.

Ejemplo 1

Fluoración de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb

Se vertió el contenido de un pequeño vial de PTFE que contenía 20 gramos de SbF₅ viscoso, en un tubo de agitador de Hastelloy®, seco, de 400 mL. Se cerró el tubo y se puso bajo presión con nitrógeno para probar fugas. Se enfrió después el tubo de agitador a menos de -40°C con hielo seco, se abrió lentamente a la atmósfera y luego se puso bajo vacío. Se condensaron 75 gramos (3,75 moles) de HF anhidro en el tubo de agitador, seguidos de 165 gramos (1,26 moles) de HCFO-1233xf. Se colocó el tubo de agitador en un búnker y se comenzó a agitar.

Se agitó a temperatura ambiente (~20-23°C) el tubo de agitador, y la presión se situó en el intervalo de 1,45 a 1,72 bares (de 21 a 25 psig). Al cabo de 2 horas, se detuvo la agitación y se bombearon cuidadosamente 150 mL de agua al interior del tubo de agitador. Se dejó el tubo durante una noche y luego se enfrió a una temperatura de 0 a 5°C en un baño de hielo, antes de despresurizarlo y transferir su contenido a un recipiente de plástico. Se mantuvo en hielo el recipiente.

Se vertió el contenido del recipiente en un embudo de decantación de polipropileno que contenía un poco de hielo. La capa orgánica inferior tenía color ámbar claro. Se separó la capa orgánica a un frasco para medio hecho de un vidrio comercializado bajo la marca registrada Pyrex® por Corning (Lowell, MA) (en lo sucesivo, "Pyrex®") que contenía ~50 mL de tampón de fosfato 4 molar (pH 7) y hielo (~100 mL). Se separó nuevamente la capa orgánica y se vertió en un frasco para medio hecho de Pyrex®, seco, que contenía una pequeña cantidad de sulfato magnésico anhidro. El rendimiento bruto fueron 164,3 gramos (aproximadamente 120 mL, 86%).

La GC/MS del material crudo reveló que era principalmente HCFC-244bb. Otros componentes incluían 0,16% de 1233xf, y otros subproductos por un total de 12,2%.

Ejemplo 2

Fluoración de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb

Se vertió el contenido de un pequeño vial de PTFE que contenía 20 gramos de SbF₅ viscoso, en un tubo de agitador de Hastelloy®, seco, de 400 mL. Se cerró el tubo de agitador y se puso bajo presión con nitrógeno para probar fugas. Se enfrió después el tubo de agitador a menos de -40°C con hielo seco, se abrió lentamente a la atmósfera y luego se puso bajo vacío. Se transfirieron al tubo de agitador 53 gramos (2,65 moles) de HF anhidro, seguidos de la condensación de 227 gramos (1,74 moles) de HCFO-1233xf en el tubo de agitador enfriado. Se colocó el tubo de

agitador en un búnker y se comenzó a agitar.

Se agitó a temperatura ambiente (~18-21°C) el tubo de agitador, y la presión se situó en el intervalo de 1,10 a 1,38 bares (de 16 a 20 psig). Al cabo de 2 horas, se detuvo la agitación y se bombearon cuidadosamente 100 mL de agua al interior del tubo de agitador. Se dejó el tubo durante una noche y luego se enfrió a una temperatura de 0 a 5°C en un baño de hielo, antes de abrirlo a la atmósfera y transferir su contenido a un recipiente de plástico. Se mantuvo en hielo el recipiente.

Se vertió el contenido del recipiente en un embudo de decantación de polipropileno que contenía un poco de hielo. La capa orgánica inferior tenía color ámbar claro. Se separó la capa orgánica a un frasco para medio hecho de Pyrex®, que contenía aproximadamente 50 mL de tampón de fosfato 4 molar (pH 7) y hielo (~100 mL). Se separó nuevamente la capa orgánica y se vertió en un frasco para medio hecho de Pyrex®, seco, que contenía una pequeña cantidad de sulfato magnésico anhidro. El rendimiento bruto fueron 238,8 gramos (aproximadamente 170 mL, 91%).

La GC/MS del material crudo indicó que era principalmente HCFC-244bb. Otros componentes incluían 0,11% de HFC-245cb, 0,10% de HFC-245eb, 0,26% de HCFO-1233xf, y otros subproductos por un total de 9,7%.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 demuestra la conversión de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) en HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropeno) en ausencia de catalizador.

Se calentó a una temperatura entre 500°C y 626°C un tubo vacío de Inconel® (diámetro externo 1,27 cm (1/2 pulgada)) con una zona calentada de aproximadamente 30,5 cm (12 pulgadas), y se alimentó HFC-244bb a razón de 0,52 mL/h a través de un vaporizador ajustado a 40°C, con un barrido de N₂ de 2,4 cm³ en condiciones normales por minuto (en inglés, sccm) (4,0 x 10⁻⁸ m³/s). Se analizó el efluente del reactor utilizando un GCMS en línea, expresándose los resultados en porcentaje molar.

TABLA 2

Temp., °C	Porcentaje molar			
	1234yf	244bb	1233xf	Otros
500	14,2	82,6	1,2	2,0
550	57,0	35,4	1,2	6,4
574	77,0	13,0	1,4	8,6
603	85,0	1,3	0,7	13,0
626	82,5	0,2	1,4	15,9

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 demuestra la conversión de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) en HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropano) en ausencia de catalizador.

Se calentó a 575°C un tubo vacío de Inconel® (diámetro externo 1,27 cm (1/2 pulgada)) con una zona calentada de aproximadamente 30,5 cm (12 pulgadas), y se alimentó HFC-244bb a razón de 0,52 mL/h a través de un vaporizador ajustado a 40°C, con un barrido de N₂ de 3,6 cm³ en condiciones normales por minuto (en inglés, sccm) (6,0 x 10⁻⁸ m³/s). Se hizo funcionar el reactor de forma continua durante un total de 19 horas, y periódicamente se tomaron muestras y se analizaron para determinar el porcentaje de conversión de HFC-244bb y la selectividad a HFO-1234yf. Se analizó el efluente del reactor utilizando un GCMS en línea, y los datos de la Tabla 3 a continuación son un promedio de al menos dos inyecciones en línea para cada condición; los porcentajes son porcentajes molares.

TABLA 3

Horas	1234yf	244bb	1233xd	1223 (2 isómeros)	Otros
3	68,8	17,9	5,1	0,5	7,7
4	61,5	22,7	7,4	1,1	7,3
8	61,1	15,0	14,1	3,9	5,9

12	60,1	13,7	16,4	6,0	9,8
15	66,9	14,5	12,0	2,7	3,9
19	67,4	7,0	16,6	8,2	0,8

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 demuestra la deshidrocloración de HCFC-244bb (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano) en presencia de un catalizador de carbono activado.

5 Se llenó un tubo de Inconel® (diámetro externo 1,27 cm (1/2 pulgada)) con 4 cm³ (1,99 g) de carbono a base de cáscara de coco de Polinesia (PCB, por sus siglas en inglés) lavado con ácido, de Calgon (malla 6-10). Se alimentó HFC-244bb a razón de 1,04 mL/h a través de un vaporizador ajustado a 40°C, utilizando un barrido de N₂ de 2,4 cm³ en condiciones normales por minuto (en inglés, sccm) ($4,0 \times 10^{-8}$ m³/s), lo que proporcionó un tiempo de contacto total de aproximadamente 32 segundos, mientras se controlaba la temperatura del reactor en 400°C.

10 Los datos de la Tabla 4 muestran la composición del efluente del reactor, en porcentaje molar, para este proceso realizado con un catalizador de carbono activado, para producir HFC-1234yf mediante la eliminación de HCl, durante el período de 7 horas de funcionamiento.

TABLA 4

Horas	1234yf	244bb	1233xf	Otros
1	52,2	22,4	10,3	15,1
2	44,5	24,6	13,4	17,5
3	38,0	31,9	14,8	15,3
4	25,9	41,8	15,7	16,6
5	15,5	49,4	17,9	17,2
6	7,1	53,8	18,0	21,1
7	2,9	54,2	17,3	25,6

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende HFO-1234yf y al menos un compuesto adicional seleccionado del grupo consistente en HCFO-1233zd, HCFO-1233yf, HCFO-1232xf, HCFO-1233xf, HCFO-1223za, HCFO-1224zb, HCFO-1231xf, HFO-1250xf, HCC-260da, HCC-260db, HCC-240aa, HCO-1230xa, HCFC-244bb, HCFC-244db, HFO-1234ze, HFC-245cb, HFO-1243zf, HFO-1225zc, HCFC-241db y HCFC-242dc, en donde la composición comprende HCFO-1232xf.
2. La composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en HCFC-243db, HCFO-1233xf, HCFO-1231xf, HCFC-242dc y HCFC-241db.
3. La composición según la reivindicación 1, que contiene menos de 1 por ciento en peso de dicho compuesto adicional, basado en el peso total de la composición.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además de 1 ppm a 1.000 ppm de HFC-245cb.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además HF.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que está exenta de ácido.
7. Un método para producir enfriamiento, que comprende evaporar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la vecindad de un cuerpo a enfriar, y condensar luego dicha composición.
8. Un método para producir calor, que comprende condensar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la vecindad de un cuerpo a calentar, y evaporar luego dichas composiciones.
9. Un método para formar una espuma, que comprende: (a) añadir a una composición espumable una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y (b) elaborar la composición espumable en condiciones eficaces para formar una espuma.
10. Un procedimiento para producir productos en aerosol, que comprende el paso de añadir una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 a una formulación, que incluye ingredientes activos en un recipiente de aerosol, en donde dicha composición actúa como propulsor.

FIG. 1

