

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 004**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/04** (2006.01)

**C07C 17/38** (2006.01)

**C07C 19/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014** **PCT/US2014/025325**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14151270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014** **E 14768936 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024** **EP 2970052**

54 Título: **Procedimiento para fabricar 2 cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb)**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201361790206 P**

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

**08.11.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOPKALLI, HALUK;**  
**MERKEL, DANIEL C. y**  
**ROOF, RON JOSEPH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 986 004 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar 2 cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb)

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) a partir de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), donde se añade una especie de coalimentación tal como 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) a la reacción para facilitar la operación del procedimiento. El procedimiento es útil además en la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

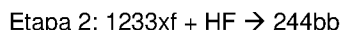
Antecedentes de la Invención

Los fluorocarbonos, particularmente las olefinas fluoradas, como clase, tienen muchos y variados usos, incluso como intermedios químicos y monómeros. En particular, estos productos son útiles como refrigerantes, monómeros o productos intermedios para preparar refrigerantes, particularmente aquellos identificados como que tienen un bajo potencial de calentamiento global.

Con la preocupación por el calentamiento global, las hidrofluoroolefinas (HFO) se están comercializando como sustitutos de los clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC) e hidrofluorocarbonos (HFC) para su uso como refrigerantes, agentes de transferencia de calor, agentes de soplado, monómeros y propulsores porque los HFO no agotan la capa de ozono y tienen un bajo potencial de calentamiento global. Algunos HFO se preparan mediante múltiples etapas que implican la fluoración de un compuesto orgánico clorado con un agente de fluoración como el fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración. Estas reacciones pueden llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa o en una combinación de estas. Por ejemplo, el documento W02007/079431 describe procedimientos para la producción de olefinas fluoradas, preferiblemente adaptadas para la comercialización de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (1234yf). El documento W02009/003084 describe procedimientos para la fabricación de hidrofluoropropenos, más particularmente, hidrofluoropropenos tales como 1,1,1,2-tetrafluoropropeno ("HFO- 1234yf") a partir de un material de cloropropeno tal como 1,1,2,3-tetracloropropeno ("HCO- 1230xa"). Entre los procedimientos para fabricar 2,3,3,3- tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), se conoce la siguiente secuencia de reacción:

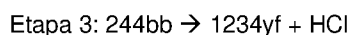


donde TCP es 1,1,2,3-tetracloropropeno, o  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$  y/o 2,3,3,3- tetracloropropeno o  $\text{CH}_2=\text{CClCCl}_3$ ; y 1233xf es 2-cloro-3,3,3- -trifluoropropeno, o  $\text{CH}_2=\text{CClCF}_3$ ; Alternativamente, se puede usar 1,1,1,2,3-pentacloropropeno o  $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  en lugar de o además de TCP como materia prima orgánica de partida.



donde 244bb es 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, o  $\text{CH}_3\text{CCl}_1\text{CF}_3$ . El documento US2009/240090 describe un procedimiento de fluoración líquida continua para preparar  $\text{CH}_3\text{-CFC}_1\text{CF}_3$  (244bb) donde 1233xf y HF se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de fluoración para formar 244bb y 245cb. No se describe el reciclaje del 245cb de vuelta al reactor para usarlo como diluyente.

Un subproducto de la Etapa 2 también puede formarse de la siguiente manera:  $1233\text{xf} + 2\text{HF} \rightarrow 245\text{cb} + \text{HCl}$ , donde 245cb es 1,1,1,2,2-pentafluoropropano, o  $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ ; y



donde 1234yf es 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, o  $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ .

En varias prácticas, la Etapa 1 tiene lugar en la fase gaseosa en presencia de un catalizador de fluoración, la Etapa 2 tiene lugar en la fase líquida en presencia de un catalizador de fluoración, y la Etapa 3 tiene lugar en la fase gaseosa en presencia o ausencia de un catalizador de deshidrocloración.

Para la Etapa 2 del procedimiento anterior, denominada en la presente "la reacción de la Etapa (2)", se prefiere la fluoración en fase líquida porque la reacción se puede controlar a temperaturas relativamente más bajas, lo que, a su vez, da como resultado una menor formación de subproductos debido, por ejemplo, a la descomposición. En la fluoración en fase líquida de HCFO-1233xf para producir HCFC-244bb, no se produce ningún coproducto de ácido clorhídrico (HCl), o al menos ninguna cantidad significativa de coproducto de HCl, porque la reacción es estrictamente una reacción de hidrofluoración donde HF se añade a través del doble enlace de 1233xf. Esta falta de formación significativa de subproductos de HCl es única en comparación con otras reacciones de fluoración en fase líquida bien conocidas que producen CFC (por ejemplo, CFC-12), HCFC (por ejemplo, HCFC-22, HCFC-142b) y HFC (por ejemplo, HFC-143a, HFC-245fa). Esto se debe a que estas reacciones implican un intercambio de halógenos, en su totalidad o en parte. Es decir, F reemplaza un Cl en la molécula.

Sin embargo, se ha descubierto que la producción inadecuada de HCl tiene consecuencias que son adversas para el procesamiento. Por ejemplo, se ha descubierto que debido a que se produce HCl inadecuado en la reacción de HCFO-1233xf a HCFC-244bb, hay menos mezcla en el reactor, lo que puede disminuir la conversión y también promover la

formación de subproductos. Además, el reactor en sí es más difícil de controlar; entre otras razones, por esto la dificultad para lograr y/o mantener presiones adecuadamente elevadas en el reactor necesarias para ayudar a llevar a cabo la reacción para formar HCFC-244bb. Se ha descubierto a este respecto que la formación de HCl en cantidades suficientes se correlaciona con la generación de una presión más alta, y que la falta de HCl suficiente causa una presión deficiente. También se han encontrado otras ventajas atribuibles a la formación adecuada de HCl. Por ejemplo, debido a que no es condensable en las condiciones de reacción deseadas, la formación adecuada de HCl también aumentaría la mezcla en el reactor; además, se llevaría a cabo fácilmente en la parte superior del separador del catalizador y ayudaría a llevar a cabo el producto fluorado.

Por lo tanto, existe la necesidad de compensar la formación inadecuada de formación de HCl en la Etapa (2) de la reacción.

### Resumen de la Invención

Se ha descubierto que se forman cantidades variables de un producto secundario sobrefluorado, HFC-245cb, en la Etapa (2) de la reacción, y que HFC-245cb es inerte en este sistema de reacción, y no es condensable en ciertas condiciones de reacción y, por lo tanto, es un gas de mezcla adecuado para la reacción de la Etapa (2) y proporciona los beneficios descritos anteriormente que de otro modo en general se pueden atribuir al HCl.

En una práctica, en la Etapa (2) de la reacción, el HFC-245cb se alimenta conjuntamente al reactor, ya sea como reciclaje y/o como alimentación fresca, junto con el HF y el HCFO-1233xf. El reactor y el separador del catalizador funcionan como una reacción de fluoración en fase líquida típica que produce CFCs, HCFCs y HFCs como se describió anteriormente. El HFC-245cb como se usa en la invención permite que la reacción alcance, y funcione a, presiones relativamente elevadas; aumenta aún más la mezcla en el reactor; y deja fácilmente el reactor en la parte superior del separador de catalizador que lleva consigo el producto deseado, HCFC-244bb. La coalimentación de HFC-245cb es esencialmente inerte, no participa en la reacción de fluoración y produce pocos o ningún subproducto no deseado.

En la práctica de la invención, el HFC-245cb se produce *in situ* en la reacción de la Etapa (2), se recupera y se recicla a la reacción de la Etapa (2). En este sentido, la totalidad o solo una porción del HFC-245cb producido en esta etapa se alimenta conjuntamente en el reactor de fluoración en fase líquida que produce HCFC-244bb. La cantidad de HFC-245cb producida en la Etapa (2) de la reacción puede ajustarse variando, entre otros, la temperatura de reacción, la concentración de catalizador, etc. Opcionalmente, el HFC-245cb se puede añadir a la Etapa (2) de la reacción como alimentación fresca. Pueden usarse combinaciones de reciclado y alimentación fresca.

En otras realizaciones, se pueden usar otros compuestos además de HFC-245cb. Estos compuestos adicionales son materiales inertes y recuperables. Por recuperable, se entiende una especie que se puede reciclar sin causar pérdida de rendimiento. A este respecto, los gases inertes como el nitrógeno o el argón no serían útiles, ya que causarían una pérdida de rendimiento inaceptable o requerirían grandes gastos de capital para reducir las pérdidas de rendimiento. Ejemplos no exclusivos de compuestos recuperables incluyen aquellos que son químicamente inertes en presencia de HF y catalizador de fluoración y que tienen un punto de ebullición normal de entre -80 °C y 0 °C, incluidas todas y cada una de las temperaturas intermedias y todas las combinaciones de intervalos; en otras prácticas preferidas, estos compuestos tienen los siguientes intervalos de puntos de ebullición normales: entre -70 °C y 0 °C; entre -60 °C y 0 °C; entre -50 °C y 0 °C; entre -40 °C y 0 °C; entre -30 °C y 0 °C; entre -20 °C y 0 °C; entre -10 °C y 0 °C. En otra práctica preferida, estos compuestos tienen los siguientes intervalos de puntos de ebullición normales: entre -70 °C y -10 °C; entre -60 °C y -20 °C; entre -50 °C y -30 °C; y -40 °C. Los compuestos representativos incluyen a este respecto, de modo no taxativo: CFC-12 (diclorodifluorometano), HCFC-22 (clorodifluorometano), HFC-32 (difluorometano), HCC-40 (clorometano) HFC-41 (fluorometano), CFC-115 (cloropentafluoroetano), FC-116 (hexafluoroetano), HCFC-124 (2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-161 (fluoroetano), FC-218 (octafluoropropano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoroetano), SF<sub>6</sub> (hexafluoruro de azufre), CFC-13 (clorotrifluorometano), CFC-14 (tetrafluorometano) y HCFC-23 (trifluorometano). En general, se puede utilizar cualquier especie inerte (utilizada en combinación) en el sistema de reacción de la Etapa (2) siempre que el punto de ebullición normal de la especie sea inferior a 0 °C, por ejemplo. En una realización preferida de la invención, el punto de ebullición normal de la especie es inferior a -10 °C. Para ser útiles, las especies deben ser separables y recuperables de 244bb a través de medios convencionales tales como destilación y similares.

La invención es un procedimiento de fluoración líquida continua para preparar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) que comprende (a) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) con HF en un reactor en presencia de un catalizador de fluoración para formar 244bb y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb); y (b) reciclar el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) de nuevo al reactor. El 245cb puede añadirse al inicio o en cualquier momento durante la reacción. El 245cb se añade a una presión de al menos 689 kPag (100 psig); más preferiblemente, a una presión de entre 689 kPag a 3450 kPag (100 psig a 500 psig); aún más preferiblemente, a una presión de entre 827 kPag y 2070 kPag (120 psig y 300 psig). El 245cb se añade para mantener, en la zona de reacción, una relación molar de 245cb a 1233xf de entre 0,005:1 a 1:1; preferiblemente, esta relación molar está entre 0,01:1 a 0,5:1; más preferiblemente, esta relación molar está entre 0,04:1 a 0,25:1.

Breve Descripción de los Dibujos:

La Figura 1 representa una realización no exclusiva de un esquema de flujo de procedimiento de la invención mediante el cual 245cb producido en la Etapa (2) de la reacción se separa de la mezcla de productos y se recicla de nuevo al reactor.

- 5 La Figura 2 representa otra realización no exclusiva de un esquema de flujo de procedimiento mejorado que es el mismo que el de la Figura 1, excepto que la corriente 29 se une a la alimentación antes del sobrecalentador 15 en lugar de después de él como en la Figura 1.

Descripción de la Invención:

- 10 El compendio anterior y la descripción general de la invención y la siguiente descripción detallada son ejemplares y explicativos y no restrictivos de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas. Otras características, realizaciones y modificaciones resultarán evidentes a partir de la presente descripción y están dentro del alcance de la invención. En esta invención se hace referencia a las patentes estadounidenses N.º 7102040, 8258355 y 8084653.

- 15 La invención proporciona un procedimiento de fluoración líquida para la producción de 2-cloro-1,1,1, 2-tetrafluoropropano (244bb) que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3, -trifluoropropeno (1233xf) con fluoruro de hidrógeno (HF), en una zona de reacción, tal como un recipiente de reacción en fase líquida, en presencia de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), así como cualquier HCl producido por la reacción de HCFO-1233xf con HF para formar HFC-244bb, y un catalizador de fluoración en fase líquida, donde el HFC-245cb se recicla de nuevo al reactor a una presión de al menos 689 kPag (100 psig). La reacción se lleva a cabo de forma continua. Se añade 245cb para mantener una relación molar de 245cb a 1233xf en la zona de reacción de 0,005:1 a 1:1.

- 20 La fluoración en fase líquida, como se describe en la presente memoria, usa y genera compuestos corrosivos, tales como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno y catálisis ácida de Lewis, que forman superácidos. Estos superácidos tienden a corroer el recipiente del reactor donde se lleva a cabo la reacción, incluso los reactores compuestos de materiales resistentes a la corrosión, como Inconel™ 600, NAR25-50MII, Hastelloy™ C, Hastelloy™ G-30, acero inoxidable dúplex y Hastelloy™ C-22. Debido a la naturaleza corrosiva de la mezcla de reacción, el reactor para la reacción de la Etapa (2) se recubre preferiblemente con un fluoropolímero tal como PFA o PTFE u otro material adecuado.

- 25 En una práctica de la invención, un catalizador en fase líquida, como se describe, por ejemplo, a continuación, se carga en un reactor de fluoración antes de calentar el reactor. En la invención se puede usar cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración; tales reactores de fluoración en fase líquida son bien conocidos en la técnica. A continuación, el HF, el HFC-245cb y el HCFO-1233xf se alimentan al reactor después de que el reactor alcanza la temperatura deseada. En la realización preferida de la invención, la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C, más preferiblemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 150 °C, y aún más preferiblemente de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 125 °C. La presión de la reacción varía dependiendo de la temperatura, la cantidad de HFC-245cb y fluoruro de hidrógeno utilizados, y la conversión de HCFO-1233xf. La presión de funcionamiento conveniente varía de alrededor de 30 kPaa (5 psia) a alrededor de 1000 kPaa (200 psia), y preferiblemente de 200 a alrededor de 1210 kPaa (30 a alrededor de 175 psia), y más preferiblemente de 410 kPaa a alrededor de 1030 kPaa (alrededor de 60 psia a alrededor de 150 psia). La cantidad inicial de HFC-245cb puede producirse en el mismo reactor seleccionando las condiciones de reacción apropiadas o puede adquirirse en otro lugar.

- 40 En la realización preferida de la invención, el catalizador está presente en una cantidad de alrededor del 2 % a alrededor del 99 %, y preferiblemente de alrededor del 5 % a alrededor del 90 %, y lo más preferiblemente de alrededor del 10 % a alrededor del 80 %, según el porcentaje molar del inventario de HF en el reactor. Se prefieren catalizadores de fluoración que tengan una pureza de al menos el 98 %.

- 45 Según la estequiometría de la reacción, la relación molar requerida de HF a HCFO-1233xf es al menos igual al número de enlaces dobles en el material orgánico de partida y, preferiblemente, está presente en un exceso. En la realización preferida de la invención, la relación molar de HF a HCFO-1233xf varía de al menos aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 30:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 15:1. Cualquier agua en el HF típicamente reaccionará y desactivará el catalizador. Por tanto, se prefiere el HF sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se entiende que el HF contiene menos de alrededor de 0,05 % en peso de agua y preferiblemente contiene menos de alrededor de 0,02 % en peso de agua. Sin embargo, un experto en la técnica apreciará que la presencia de agua en el catalizador se puede compensar aumentando la cantidad de catalizador utilizado.

- 50 La reacción de fluoración en fase líquida se lleva a cabo con una cantidad suficiente de HFC-245cb y/u otras especies de coalimentación para elevar la presión en el reactor, por encima de la presión alcanzada en comparación con una reacción en fase líquida similar sin añadir HFC-245cb y/u otras especies de coalimentación. La relación molar de HFC-245cb y/u otras especies de coalimentación a HCFO-1233xf varía de 0,005:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,01:1 a 0,5:1 y lo más preferiblemente de 0,04:1 a 0,25:1. El HFC-245cb y/u otras especies de coalimentación se añaden a la reacción desde una fuente externa a una presión de 689 kPag (100 psig) o más; preferiblemente de 689 kPag a 3450

kPag (100 psig a 500 psig), y más preferiblemente de 830 kPag a 2000 kPag (120 psig a 300 psig). Puede suministrarse como un líquido y vaporizarse a la presión requerida mediante el uso de un medio de calentamiento tal como vapor o puede suministrarse como un vapor y comprimirse a la presión requerida.

Cualquier catalizador de fluoración en fase líquida puede usarse en la invención. Una lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, haluros de metales de transición, óxidos de metales de transición, haluros de metales del Grupo IVb, haluros de metales del Grupo Vb o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son un haluro de antimonio, un haluro de estaño, un haluro de tántalo, un haluro de titanio, un haluro de niobio y un haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos específicos de catalizadores de fluoración en fase líquida son  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{SbCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{SbCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{SnCl}_4$ , una especie fluorada de  $\text{TaCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{TiCl}_4$ , una especie fluorada de  $\text{NbCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{MoCl}_6$ , una especie fluorada de  $\text{FeCl}_3$  o combinaciones de las mismas. El catalizador de fluoración en fase líquida comprende  $\text{SbCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{SbCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{SbCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{SnCl}_4$ , una especie fluorada de  $\text{TaCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{TiCl}_4$ , una especie fluorada de  $\text{NbCl}_5$ , una especie fluorada de  $\text{MoCl}_6$ , una especie fluorada de  $\text{FeCl}_3$  o combinaciones de las mismas.

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

El HCFC-244bb resultante, así como HF, HFC-245cb u otras especies de coalimentación, y HCl si lo hay, se pueden recuperar de la mezcla de reacción mediante cualquier procedimiento de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. El HCFC-244bb se puede usar en forma pura, u opcionalmente en forma parcialmente pura o forma impura con todo el efluente de la etapa de producción de HCFC-244bb usado como intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno HFO-1234yf. El HFC-245cb u otras especies de coalimentación pueden recuperarse, almacenarse y reciclarse de nuevo a la reacción de la Etapa (2). El procedimiento de la invención se lleva a cabo en modo continuo. En un procedimiento continuo, el HCFO-1233xf, HFC-245cb u otras especies de coalimentación y HF se alimentan preferiblemente simultáneamente al reactor después de que el reactor alcanza la temperatura deseada. La temperatura y la presión de la reacción de fluoración siguen siendo esencialmente las mismas para los modos de funcionamiento discontinuo y continuo. El tiempo de residencia o tiempo de contacto varía de 1 segundo a 2 horas, preferiblemente de 5 segundos a 1 hora y más preferiblemente de 10 segundos a 30 minutos. Debe estar presente una cantidad suficiente de catalizador para efectuar la fluoración en los tiempos de residencia descritos anteriormente. En un modo de operación continuo, HF, HCFC-244bb, HFC-245cb u otras especies de coalimentación y cualquier HCl que se pueda formar se eliminan continuamente del reactor.

La FIGURA representa una realización de un esquema de flujo para la invención. En la FIGURA, las líneas de alimentación 10, 11 y 12 representan respectivamente cloro ( $\text{Cl}_2$ ), HF y 1233xf, donde la bomba de alimentación del reactor 13, el vaporizador 14 y el sobrecalentador 15 están aguas arriba del reactor de la Etapa (2) 16. Como se muestra, una corriente de producto que contiene, entre otras cosas, 244bb y 245cb, se retira del reactor 16 como parte superior que pasa a través del separador de catalizador 18 y el condensador 19 antes de la columna de separación 21, cuya columna tiene un preenfriador 20, un condensador 23 y un rehervidor 22; los fondos 28 desde los cuales el rehervidor 22 contiene el 244bb crudo finalmente se envían a un procedimiento de recuperación. La parte superior de la columna 21 se alimenta a la columna de reciclaje de 245cb 24 que tiene el condensador 25, del cual se deriva el gas residual 26, y el rehervidor 27. El compuesto 245cb se recupera sustancialmente de la columna 24 como corriente de fondo 29 que a continuación se recicla de nuevo al reactor 16 pasando a través de la bomba 30 y el vaporizador 31.

HCFO-1233xf es útil como intermedio en la producción de 2,3,3,3- tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). En un procedimiento de preparación de HCFO-1233xf, los reactivos precursores se fluoran con fluoruro de hidrógeno. Esto se puede hacer, por ejemplo, mediante la fluoración catalítica en fase gaseosa o líquida de  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$  y/o  $\text{CH}_2=\text{CClCCl}_3$  y/o  $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$  con HF para producir HCFO-1233xf. Los productos de reacción de dichos precursores incluyen HCFO-1233xf, HF sin reaccionar, HCl y otros subproductos que a continuación están disponibles para la separación en partes componentes.

A este respecto, la invención proporciona un procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende (i) hacer reaccionar continuamente 2-cloro-3,3,3, -trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno, en una reacción en fase líquida y coalimentar HFC-245cb, en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, donde el HFC-245cb se añade a la reacción a una presión de 689 kPag (100 psig) o más; y a continuación (ii) deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1, 2-tetrafluoropropano en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

El procedimiento de la invención puede ser la segunda etapa del procedimiento de tres etapas para preparar 1234yf como se describió anteriormente. La presente invención comprende una etapa de un procedimiento de fabricación integrado para fabricar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. El material de partida para este procedimiento es uno o más compuestos clorados según las Fórmulas I, II y/o III:



10 donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, siempre que al menos un X no sea flúor; preferiblemente, estos compuestos contienen al menos un cloro, más preferiblemente una mayoría de X es cloro, e incluso más preferiblemente todo X es cloro. Preferiblemente, el procedimiento comprende en general al menos tres etapas de reacción.

Etapas (1):

15 Esta reacción, denominada en lo sucesivo "la reacción de la Etapa (1)", puede llevarse a cabo en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase líquida o de vapor. Preferiblemente, el reactor se construye a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y catalizadores tales como Hastelloy™, Inconel™, Monel™ y recipientes revestidos con fluoropolímeros. En caso de un procedimiento en fase de vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase de vapor. En este procedimiento se puede utilizar cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros, sales inorgánicas de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro y sus mezclas. Combinaciones de catalizadores adecuados para la presente invención incluyen, de forma no exclusiva,  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3/AlF_3$ ,  $Cr_2O_3/carbono$ ,  $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$ ,  $CoCl_2/AlF_3$ ,  $NiCl_2/AlF_3$  y mezclas de los mismos. Catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio se describen en la patente estadounidense N.º 5.155.082, que se incorpora en esta invención como referencia. 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 se puede comprar en una variedad de tamaños de partícula. Se prefieren catalizadores de fluoración que tengan 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.

20 El reactor se precalienta a la temperatura de reacción de fluoración mientras se alimenta HF anhidro al reactor. Una composición de partida que incluye uno o más compuestos que tienen la Fórmula (I), (II) o (III), preferiblemente 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa, o TCP) y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf, o TCP) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db) y HF puede alimentarse al reactor a cualquier temperatura y presión convenientes. En una realización preferida de la invención, uno o ambos del TCP (HCC-1230xa y/o HCC-1230xf) y/o HCC-240db y el HF se prevaporizan o precalientan a una temperatura de 30 °C a 300 °C antes de entrar en el reactor. En otra realización, el TCP y/o HCC-240db y HF se vaporizan en el reactor. Las alimentaciones de HF y TCP y/o HCC-240db se ajustan a continuación a la relación molar deseada. La relación molar de HF a TCP y/o HCC-240db varía preferiblemente de 3:1 a 100:1; más preferiblemente de 4:1 a 50:1 y lo más preferiblemente de 5:1 a 20:1.

25 La reacción de fluoración en fase de vapor se realiza a una temperatura preferida que varía de 80 °C a 400 °C; más preferiblemente de 100 °C a 350 °C y lo más preferiblemente de 200 °C a 330 °C. La presión del reactor no es crítica y puede ser superatmosférica, atmosférica o al vacío. La presión de vacío puede ser de 0,7 kPaa [5 torr (0,0966 psia)] a 100 kPaa [760 torr (14,69 psia)]. Durante la reacción de fluoración en fase de vapor, TCP y/o HCC-240db y HF se hacen reaccionar en una fase de vapor en presencia del catalizador de fluoración. Se permite que el vapor reactivo entre en contacto con el catalizador de fluoración durante 1 a 120 segundos o más preferiblemente de 1 a 20 segundos. Para los fines de la presente invención, "tiempo de contacto" es el tiempo requerido para que los reactivos gaseosos pasen a través del lecho de catalizador suponiendo que el lecho de catalizador está 100 % vacío.

30 En la realización preferida de la invención, el flujo del procedimiento es en la dirección descendente a través de un lecho del catalizador. Antes de cada uso, el catalizador se seca, se trata previamente y se activa preferiblemente. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en su lugar en el reactor. El pretratamiento se puede hacer calentando el catalizador a 250 °C a 430 °C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. El catalizador puede activarse entonces tratándolo con una corriente de HF diluido con un gran exceso de gas nitrógeno con el fin de obtener una alta actividad del catalizador. La regeneración del catalizador se puede lograr mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como el uso de un agente oxidante tal como  $O_2$  o cloro ( $Cl_2$ ). Por ejemplo, hacer pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de 100 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 375 °C, durante 8 horas a 3 días, dependiendo del tamaño del reactor.

35 En una realización, el HCFO-1233xf se puede recuperar de la mezcla de productos de reacción de fluoración que comprende materiales de partida sin reaccionar, subproductos que incluyen HCl, HF y el HCFO-1233xf por cualquier medio conocido en la técnica, tal como por destilación. Por ejemplo, la destilación puede realizarse preferiblemente en una columna de destilación estándar a una presión que es inferior a 2070 kPag (300 psig), preferiblemente inferior a 1380 kPag (200 psig) y lo más preferiblemente inferior a 1030 kPag (150 psig). La presión de la columna de

destilación determina inherentemente la temperatura de funcionamiento de la destilación. El HCl se puede recuperar haciendo funcionar la columna de destilación de -40 °C a 25 °C, preferiblemente de -40 °C a -20 °C. El HCFO-1233xf se puede recuperar haciendo funcionar la columna de destilación a una temperatura de -10 °C a 60 °C. Se pueden utilizar columnas de destilación únicas o múltiples. La porción de destilado incluye sustancialmente todo el HCl y el HCFO-1233xf producido en la reacción y la porción de fondo incluye el HF y otras impurezas.

#### Etapa (2):

En la segunda etapa, se emplea el procedimiento de la presente invención como se describe en la presente memoria. Por ejemplo, el HFCO-1233xf producido en la Etapa (1) se combina con HF, HFC-245cb, mediante reciclaje y/o alimentación fresca, en condiciones efectivas para convertir el HCFO-1233xf en el HCFC-244bb como se describió anteriormente.

#### Etapa (3):

El HCFC-244bb producido en la Etapa (2) a continuación se deshidrohalogenó en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Preferiblemente, la etapa de deshidrohalogenación comprende una reacción catalítica en fase gaseosa o de vapor. La conversión catalítica de HCFC-244bb, en lo sucesivo denominada "la reacción de la Etapa (3)", se lleva a cabo en condiciones eficaces para deshidroclorar HCFC-244bb para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Preferiblemente, la deshidrocloración de HCFC-244bb se realiza en una fase de vapor, y más preferiblemente en un reactor de lecho fijo en la fase de vapor. La reacción de deshidrohalogenación puede llevarse a cabo en cualquier recipiente o reactor de reacción adecuado, pero preferiblemente debe construirse a partir de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del cloruro de hidrógeno (en la medida en que dicho material se forme en las condiciones de deshidrohalogenación) tales como níquel y sus aleaciones, incluyendo Hastelloy™, Inconel™, Incoloy™ y Monel™ o recipientes revestidos con fluoropolímeros y pueden emplear tubos únicos o múltiples rellenos con un catalizador de deshidrohalogenación.

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metal neutro (o estado de oxidación cero) o aleación metálica, o carbón activado a granel o en forma soportada. Cuando se usan catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos, preferiblemente haluros metálicos mono, bi y trivalentes, óxido y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente haluros metálicos mono y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. 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  $\text{Cs}^+$ . Halógenos componentes incluyen, pero no se limitan a,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ . Ejemplos de haluros metálicos monovalentes o bivalentes 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  $\text{CsCl}$ . Tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los 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 fuente de halogenación.

Cuando son neutros, es decir, de valencia cero, se utilizan metales, aleaciones metálicas y sus mezclas. 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 los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero no se limitan a, SS 316, Monel™ 400, Inconel™ 825, Inconel™ 600 e Inconel™ 625.

El HCFC-244bb se introduce en el reactor en forma pura, en forma parcialmente purificada o como parte del efluente del reactor de la etapa anterior. El HCFC-244bb puede alimentarse opcionalmente con un diluyente de gas inerte tal como nitrógeno, argón o similares. En una realización preferida de la invención, el HCFC-244bb se vaporiza previamente o se precalienta antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el HCFC-244bb se vaporiza dentro del reactor. Temperaturas de reacción útiles pueden variar de 100 °C a 700 °C. Temperaturas preferidas pueden variar de 150 °C a 600 °C, y las temperaturas más preferidas pueden variar de 200 °C a 550 °C. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica, a presión superatmosférica o al vacío. La presión de vacío puede ser de 0,7 kPaa [5 torr (0,0966 psia)] a 100 kPaa [760 torr (14,69 psia)]. El tiempo de contacto del HCFC-244bb con el catalizador puede variar de 0,5 segundos a 120 segundos, sin embargo, se pueden usar tiempos más largos o más cortos.

Preferiblemente, en dichas realizaciones de deshidrofluoración como se describe en esta sección, la conversión del HCFC-244bb es de al menos el 10 %, más preferiblemente de al menos el 20 % e incluso más preferiblemente de al menos el 30 %. Preferiblemente, en dichas realizaciones, la selectividad para HFO-1234yf es de al menos el 70 %, más preferiblemente de al menos el 85 % y más preferiblemente de al menos el 95 %.

En la realización preferida de la invención, el flujo de procedimiento puede estar en la dirección hacia abajo o hacia arriba a través de un lecho del catalizador o en la dirección horizontal. También puede ser ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en su lugar en el reactor. La regeneración del catalizador se puede lograr mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como el uso de un agente oxidante tal como  $\text{O}_2$  o cloro ( $\text{Cl}_2$ ). Por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de 100 °C a 400 °C, preferiblemente de 200 °C a 375 °C, durante 0,5 horas a 3 días, dependiendo del tamaño del reactor. La regeneración del catalizador también puede implicar el uso de un agente reductor tal como  $\text{H}_2$ . Otros agentes reductores incluyen, de modo no taxativo,  $\text{NH}_3$  (amoníaco),  $\text{CO}$  (monóxido de carbono),  $\text{CH}_4$  (metano); también se pueden usar mezclas de estos, incluidas mezclas con hidrógeno, opcionalmente mezcladas con uno o más diluyentes inertes. Diluyentes inertes incluyen, de modo no taxativo, nitrógeno, helio, argón o neón y mezclas de los

mismos.

En general, el efluente de la etapa de reacción de deshidrohalogenación, incluyendo cualquier efluente intermedio que pueda estar presente en las disposiciones de reactores de múltiples etapas, puede procesarse para lograr los grados deseados de separación y/u otro procesamiento. Por ejemplo, en realizaciones donde el efluente del reactor comprende HFO-1234yf, el efluente en general también incluirá HCl y HCFC-244bb sin reaccionar. Alguna parte o sustancialmente todos estos componentes del producto de reacción se pueden recuperar de la mezcla de reacción mediante cualquier procedimiento de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. Se espera que el HCFC-244bb sin reaccionar pueda reciclarse, completa o parcialmente, para mejorar el rendimiento general del  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  deseado (HFO-1234yf). Opcional pero preferiblemente, el cloruro de hidrógeno se recupera a partir del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación de cloruro de hidrógeno se lleva a cabo mediante destilación convencional donde se elimina del destilado.

Alternativamente, el HCl se puede recuperar o eliminar mediante el uso de depuradores de agua o cáusticos. Cuando se utiliza un extractor de agua, el HCl se retira como una solución acuosa. Cuando se usa cáustico, el HCl se elimina del sistema como una sal de cloruro en solución acuosa.

En una realización alternativa de la invención, la deshidrohalogenación de HCFC-244bb también se puede lograr haciéndola reaccionar con una solución cáustica fuerte que incluye, de modo no taxativo, KOH, NaOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y CaO a una temperatura elevada. Esto se describe en la publicación de patente estadounidense N.º 2011/0270000. En este caso, la concentración de la solución cáustica es del 2 % en peso al 100 % en peso, más preferiblemente del 5 % en peso al 90 % en peso y lo más preferiblemente del 10 % en peso al 80 % en peso. La relación molar de sosa cáustica a HCFC-244bb varía preferiblemente de 1:1 a 2:1; más preferiblemente de 1,1:1 a 1,5:1 y lo más preferiblemente de 1,2:1 a 1,4:1. La reacción puede llevarse a cabo a una temperatura de 20°C a 100 °C, más preferiblemente de 30 °C a 90 °C y lo más preferiblemente de 40 °C a 80 °C. Como anteriormente, la reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica, presión superatmosférica o al vacío. La presión de vacío puede ser de 0,7 kPaa [5 torr (0,0966 psia)] a 100 kPaa [760 torr (14,69 psia)]. Además, se puede usar opcionalmente un disolvente o catalizador de transferencia de fase tal como Aliquat 336 para ayudar a disolver los compuestos orgánicos en la solución cáustica. Esta etapa opcional puede realizarse usando disolventes que son bien conocidos en la técnica para dicho propósito. A partir de entonces, el HFO-1234yf se puede recuperar de la mezcla de productos de reacción compuesta por materiales de partida y subproductos sin reaccionar por cualquier medio conocido en la técnica, tal como por extracción y preferiblemente destilación. La mezcla de HFO-1234yf y cualquier subproducto se hace pasar a través de una columna de destilación. Por ejemplo, la destilación puede realizarse preferiblemente en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión superatmosférica o vacío. Preferiblemente, la presión es inferior a 2070 kPag (300 psig), preferiblemente inferior a 1380 kPag (200 psig) y lo más preferiblemente inferior a 1030 kPag (150 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de funcionamiento de la destilación. Preferiblemente, en dichas realizaciones de deshidrofluoración como se describe en esta sección, la conversión de HCFC-244bb es de al menos el 60 %, más preferiblemente de al menos el 75 % e incluso más preferiblemente de al menos el 90 %. Preferiblemente, en dichas realizaciones, la selectividad para HFO-1234yf es de al menos el 70 %, más preferiblemente de al menos el 85 % y más preferiblemente de al menos el 95 %.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención.

#### EJEMPLO 1

Se demuestra una fluoración continua en fase líquida del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + HF 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) mientras se coalimenta continuamente 245cb. El catalizador de fluoración para el experimento es  $\text{SbCl}_5$ .

3500 gramos de  $\text{SbCl}_5$  están contenidos en un reactor de fase líquida revestido con Teflon™ (Teflon es una marca registrada de E.I. duPont de Nemours & Co) equipado con un separador de catalizador, una columna empaquetada de 5 cm (2 pulgadas) de ID (diámetro interior) con condensador adjunto cuya función es devolver el catalizador arrastrado, parte del HF sin reaccionar y parte del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) sin reaccionar al reactor cuando el sistema está funcionando en modo de reacción continua. El reactor tiene un diámetro interno de 6,99 cm (2,75pulgadas) x 91 cm (36 pulgadas) L (longitud) y no está equipado con un mezclador/agitador. El reactor se calienta a aproximadamente 85 °C - 87 °C. El catalizador se activa mediante la adición de 1500 gramos de HF. El HCl generado por la fluoración del catalizador eleva la presión del sistema de reacción a aproximadamente 689 kPag (100 psig) donde se controlará mientras se ejecuta la reacción continua. Primero se inicia una alimentación continua de HF gaseoso al reactor. El HF se bombea a través de un vaporizador y un sobrecalentador antes de ser burbujead en el catalizador líquido a través de un tubo de inmersión a una velocidad de 0,26 kg/h (0,57 lb/h), y cuando se han añadido 0,5 kg (1,0 lb) de HF, se inician las coalimentaciones orgánicas gaseosas de 245 cb y HCFO-1233xf líquido. También entran en el catalizador líquido por medio de un tubo de inmersión. El HFC-245cb y el HCFO-1233xf se alimentan continuamente a velocidades de 50 g/h (0,11 lb/h) y 400 g/h (0,9 lb/h), respectivamente. La relación molar de HF a 1233xf es de 4,1:1 y la relación molar de 245cb a 1233xf es de 0,12:1. La temperatura de reacción se mantiene a 85 °C - 87 °C y la presión se mantiene a 689 kPag (100 psig). El HFC-245cb es gaseoso en estas condiciones y es inerte (es decir, no reacciona). A medida que burbujea en la mezcla de reacción líquida, aumenta drásticamente la mezcla y, debido a la alta presión de vapor, ayuda a mantener la presión del reactor. Sale del sistema de reacción a



través de la parte superior del separador de catalizador ayudando a llevar a cabo el producto de reacción, HCFC-244bb, con él. El experimento se realiza continuamente durante 100 horas. La conversión media de HCFO-1233xf para la corrida es > 96 % y la selectividad a 244bb alcanza es > 98 %.

#### **EJEMPLO 2**

- 5 La corriente que sale de la parte superior del separador de catalizador en el Ejemplo 1 que contiene principalmente HCFC-244bb, HF sin reaccionar y 245cb se alimenta a una columna de destilación convencional donde 245cb se recupera y/o se recicla de nuevo al reactor de fase líquida para ayudar en la mezcla, el mantenimiento de la presión y el portador del producto.

#### **EJEMPLO 3**

- 10 Se carga un reactor a escala comercial de 9000 litros (2000 galones) con catalizador de pentacloruro de antimonio. HCFO-1233xf y HF se alimentan continuamente al recipiente del reactor. HF se alimenta en exceso. El HFC-245cb se añade como un componente adicional para ayudar a mezclar y para ayudar a volatilizar el producto. HCFC-244bb, HF y HFC-245cb salen del recipiente y se recuperan.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fluoración líquida continua para preparar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) que comprende:

a) poner en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y HF en un reactor en presencia de un catalizador de fluoración para formar 244bb y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb); y

b) reciclar el 245cb de nuevo al reactor a una presión de al menos 689 kPag (100 psig);

donde se añade 245cb para mantener, en la zona de reacción, una relación molar de 245cb a 1233xf de 0,005:1 a 1:1.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la presión está entre 689 kPag (100 psig) y 3450 kPag (500 psig), preferiblemente donde la presión está entre 827 kPag (120 psig) y 2070 kPag (300 psig).

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde se añade 245cb para mantener, en la zona de reacción, una relación molar de 245cb a 1233xf de 0,01: 1 a 0,5:1, preferiblemente de 0,04:1 a 0,25:1.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además añadir 245cb fresco al reactor.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además añadir uno o más de los siguientes al reactor: CFC-12 (diclorodifluorometano), HCFC-22 (clorodifluorometano), HFC-32 (difluorometano), HCC-40 (clorometano) HFC-41 (fluorometano), CFC-115 (cloropentafluoroetano), FC-116 (hexafluoroetano), HCFC-124 (2-cloro-1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-125 (pentafluoroetano), HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano), HFC-143a (1,1,1-trifluoroetano), HFC-152a (1,1-difluoroetano), HFC-161 (fluoroetano), FC-218 (octafluoropropano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoroetano), SF<sub>6</sub> (hexafluoruro de azufre), CFC-13 (clorotrifluorometano), CFC-14 (tetrafluorometano) y HCFC-23 (trifluorometano).

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el 245cb se añade para mantener en el reactor una relación molar de 245cb a 1233xf de 0,04:1 a 0,5:1, y más preferiblemente donde la relación molar es de 0,04:1 a 0,25:1 o de 0,25:1 a 0,5:1.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de fluoración se selecciona de 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 estas.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador de fluoración está presente en una cantidad de 5 % a 90 %, preferiblemente de 10 % a 80 % basado en el porcentaje molar de HF en el reactor.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar de HF a HCFO-1233xf en el reactor varía de al menos 1:1 a 30:1, preferiblemente de 2:1 a 15:1.

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

(a) preparar 2-cloro-1,1,1, 2-tetrafluoropropano (244bb) según el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y

(b) deshidroclorar al menos una porción de 244bb para producir un producto de reacción que comprende 1234yf.

11. Un procedimiento para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) que comprende:

(a) proporcionar una composición de partida que comprende al menos un compuesto que tiene una estructura seleccionada de la Fórmula I, II y III:



donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, siempre que al menos uno de X no sea F;

(b) poner en contacto dicha composición de partida con HF en una primera zona de reacción en condiciones eficaces para producir una primera composición intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf);

- (c) poner en contacto dicha primera composición intermedia que comprende 1233xf con HF en una segunda zona de reacción en presencia de un catalizador de fluoración en condiciones eficaces para producir una segunda composición intermedia que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) y 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb), según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- 5 (d) reciclar todo o parte del 245cb formado en la etapa (c) de vuelta a la segunda zona de reacción a una presión de al menos 689 kPag (100 psig), donde el 245cb se añade para mantener en la segunda zona de reacción una relación molar de 245cb a 1233xf de 0,005:1 a 1:1; y
- (e) deshidroclorar al menos una porción de 244bb para producir un producto de reacción que comprende 1234yf.
- 10 12. El procedimiento según la reivindicación 11, donde el 245cb en la etapa (d) se recicla a una presión de entre 689 kPag (100 psig) y 3450 kPag (500 psig), y preferiblemente donde la presión está entre 827 kPag (120 psig) y 2070 kPag (300 psig).
13. El procedimiento según la reivindicación 11 o 12, donde el 245cb se recicla lo suficiente como para mantener en la segunda zona de reacción una relación molar de 245cb a 1233xf de 0,04:1 a 0,25:1.
- 15 14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción de 1233xf y HF se lleva a cabo en presencia de un catalizador de fluoración líquido a una temperatura de 50 °C a 150 °C, y más preferiblemente de 75 °C a 125 °C y a una presión que varía de 34 kPa (5 psia) a 1380 kPa (200 psia), más preferiblemente de 210 kPa (30 psia) a 1210 kPa (175 psia).
- 20 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tiempo de contacto entre el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf), el HF y el catalizador de fluoración es de 1 segundo a 2 horas, preferiblemente de 5 segundos a 1 hora, o preferiblemente de 10 segundos a 30 minutos.

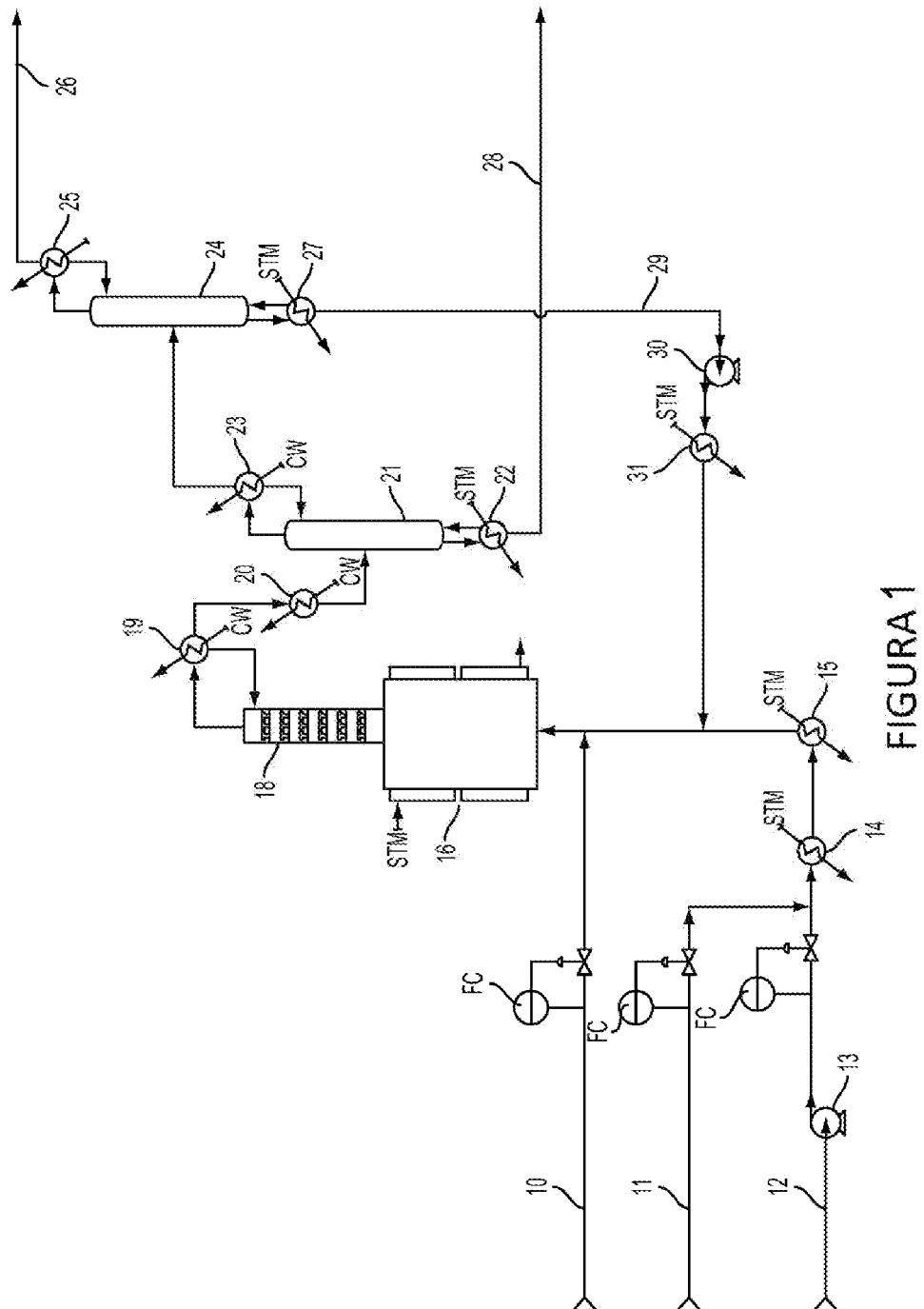


FIGURA 1

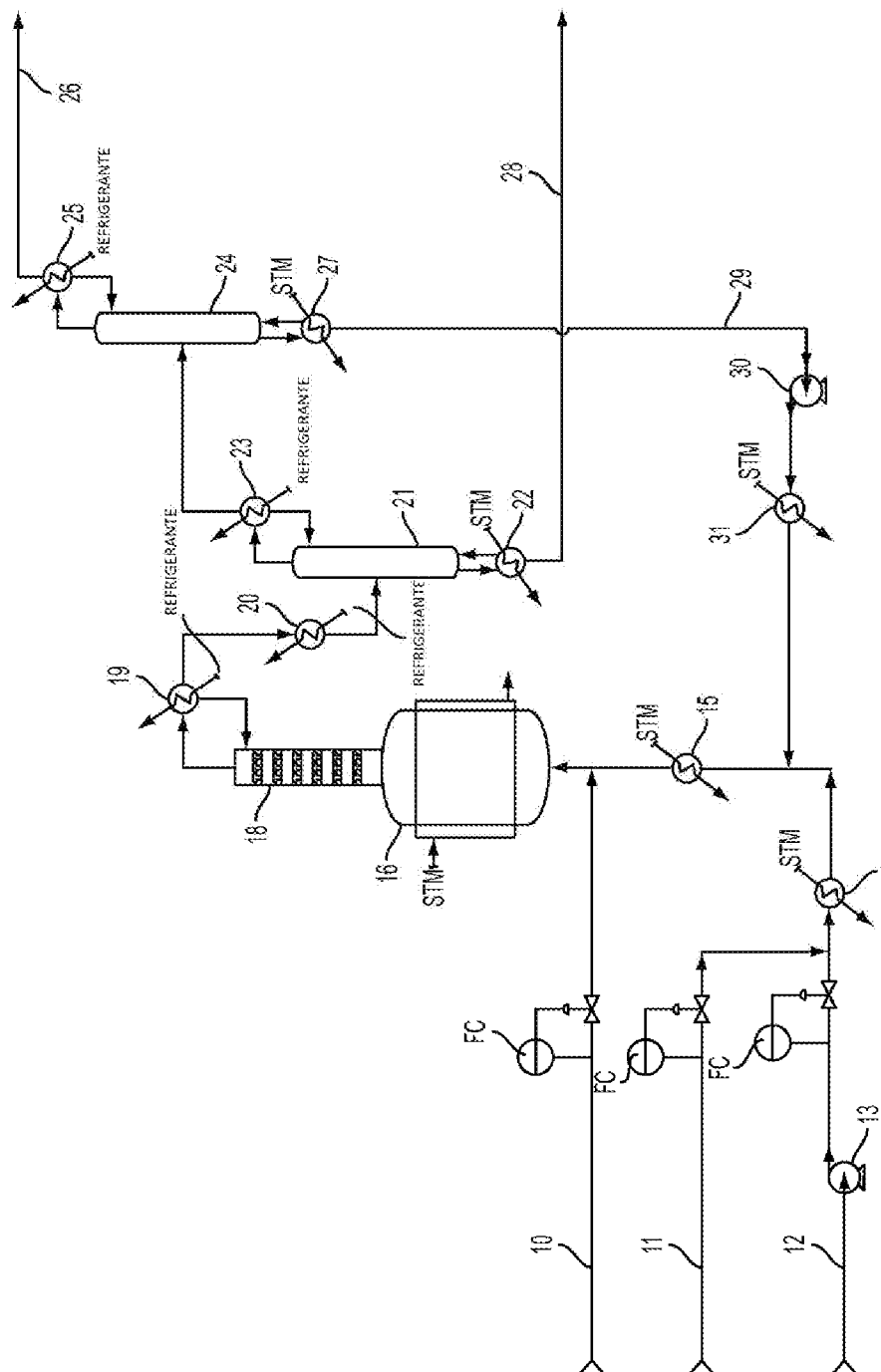


FIGURA 2