



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 303**

51 Int. Cl.:  
**C07C 17/087** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09167306 .1**

96 Fecha de presentación : **05.08.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2151425**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Proceso mejorado para fabricar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (hfc-244bb).**

30 Prioridad: **08.08.2008 US 87206 P**  
**30.07.2009 US 512955**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.09.2011**

73 Titular/es: **HONEYWELL INTERNATIONAL Inc.**  
**101 Columbia Road**  
**Morristown, New Jersey 07962-2245, US**

72 Inventor/es: **Merkel, Daniel C.;**  
**Cottrell, Stephen A. y**  
**Johnson, Robert C.**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 365 303 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado para fabricar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (hcfc-244bb)

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

10 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para fabricar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), o más particularmente a un proceso mejorado para la producción de HCFC-244bb por reacción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con fluoruro de hidrógeno, en una vasija de reacción en fase líquida en presencia de cloruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en fase líquida. El HCFC-244bb es un compuesto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que es un refrigerante con bajo potencial de calentamiento global.

15 Descripción de la Técnica Afín

Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado un uso muy extendido en la industria en numerosas aplicaciones, que incluyen aplicación como refrigerantes, propelentes de aerosoles, agentes de soplado, medios de transmisión de calor, y dieléctricos gaseosos. Debido a los problemas ambientales que se sospecha están asociados con el uso de algunos de estos fluidos, con inclusión de los potenciales relativamente altos de calentamiento global asociados con ellos, es deseable utilizar fluidos que tengan el potencial más bajo posible de efecto invernadero, además de potencial cero de destrucción de la capa de ozono. Así pues, existe un interés considerable en el desarrollo de materiales más respetuosos ambientalmente para las aplicaciones arriba mencionadas. Los tetrafluoropropenos, que tienen potencial cero de destrucción del ozono y bajo potencial de calentamiento global, han sido identificados como compuestos que satisfacen potencialmente esta necesidad. Sin embargo, la toxicidad, el punto de ebullición, y otras propiedades físicas dentro de esta clase de productos químicos varían notablemente de un isómero a otro. Un tetrafluoropropeno que tiene propiedades valiosas es el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Se ha encontrado que HFO-1234yf es eficaz como refrigerante, medio de transmisión de calor, propelente, agente de producción de espumas, agente de soplado, dieléctrico gaseoso, vehículo de esterilización, medio de polimerización, fluido de eliminación de partículas, fluido de arrastre, agente abrasivo para pulimentación, agente de secado por desplazamiento y fluido de trabajo en ciclos de potencia. Así pues, existe necesidad de nuevos procesos de fabricación para la producción de tetrafluoropropenos y en particular 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

35 En la Patente U.S. 2.931.840, se ha pirolizado cloruro de metilo junto con  $\text{CF}_2\text{HCl}$  a  $800^\circ\text{C}$  para dar una corriente de producto que contiene aproximadamente 15% de  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ . Se ha fabricado también HFO-1234yf por la deshidrofluoración de  $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$  con KOH en butil-éter (Chem. Abstr. 1961: 349f), y por la reacción de  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$  con hidrógeno en la Patente U.S. 4.900.874.

40 Sería ventajoso disponer de un proceso para la fabricación de HFO-1234yf que sea continuo, y que utilice materias primas fácilmente disponibles. Dado que los procesos de la técnica anterior fallan en una o más de estas características deseables, se desean rutas más ventajosas, especialmente aquéllas aptas para fabricación en gran escala.

45 Uno de los pasos en los procesos de fabricación recientes para HFO-1234yf requiere la fluoración de HCFO-1233xf con fluoruro de hidrógeno para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). En la fluoración en fase líquida de HCFO-1233xf para producir HCFC-244bb, no se produce cantidad alguna de HCl, dado que la reacción es estrictamente una reacción de hidrofluoración en la que se adiciona HF al enlace doble. Esta ausencia de formación de subproducto HCl es singular cuando se compara con otras reacciones de fluoración en fase líquida bien conocidas que producen CFCs (v.g. CFC-12), HCFCs (v.g. HCFC-22, HCFC-142b), y HFCs (v.g. HFC-143a, HFC-245fa).  
50 Esto es debido a que dichas reacciones implican un intercambio de halógeno, en su totalidad o en parte. Es decir, F reemplaza un Cl en la molécula. Es ventajoso efectuar las reacciones de fluoración en fase líquida a presiones relativamente elevadas que se alcanzan fácilmente por la formación de HCl. Dado que el mismo es incondensable en las condiciones deseadas de la reacción, la formación de HCl aumenta también la mezcladura en el reactor y el mismo se recupera fácilmente en la cabeza del separador de materias volátiles del catalizador y ayuda en el arrastre del producto fluorado. Dado que no se produce cantidad alguna de HCl en la reacción de HCFO-1233xf para dar HCFC-244bb, tiene lugar menos mezcladura en el reactor, lo cual puede reducir la conversión y promover la formación de subproductos. Adicionalmente, el reactor es más difícil de controlar dado que no existe cantidad alguna de HCl que cree presión elevada ni ayude a arrastrar el HCFC-244bb que se forma.

60 En la presente invención, se alimenta HCl al reactor junto con el HF y HCFO-1233xf. El reactor y separador de materias volátiles del catalizador funciona como una reacción de fluoración en fase líquida típica que produce CFCs, HCFC's, y HFCs como se ha descrito arriba. Esto ofrece numerosas ventajas. Permite que la reacción avance y progrese a presiones relativamente elevadas, aumenta la mezcladura en el reactor, y sale fácilmente del reactor en la cabeza del separador de materias volátiles del catalizador llevando consigo el producto HCFC-244bb. El HCl coalimentado es esencialmente inerte, no participa en la reacción de fluoración, y produce poco o nada de subpro-

65

ductos indeseables. Cualquier fuente de HCl puede utilizarse en la reacción. Preferiblemente, se utiliza como fuente HCl producido in situ a partir de un paso previo en un proceso de pasos múltiples para producir HFO-1234yf. Un ejemplo de un paso de este tipo implica la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropano con HF, opcional pero preferiblemente en presencia de un catalizador de fluoración para formar HCFO-1233xf intermedio y HCl. Después de ello, la totalidad o sólo una porción del HCl producido en este paso se coalimenta al reactor de fluoración en fase líquida que produce HCFC-244bb.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona un proceso para la producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno, en una vasija de reacción en fase líquida en presencia de cloruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en fase líquida, en donde el cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de aproximadamente 100 psig (690 kilopascal manométricos) o más.

La invención proporciona también un proceso 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 cloruro de hidrógeno, en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en donde el cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de aproximadamente 690 kPa manométricos (100 psig) o más; y a continuación

(ii) someter a deshidrohalogenación el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

La invención proporciona también un proceso para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende

a) someter a fluoración 1,1,2,3-tetracloropropeno para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;

b) hacer reaccionar el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno, en una reacción en fase líquida y coalimentar cloruro de hidrógeno, en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en donde el cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de 690 kPa manométricos (100 psig) o más; y a continuación

c) someter a deshidrohalogenación el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

El primer paso en el proceso para la producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) requiere hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con fluoruro de hidrógeno, en una vasija de reacción en fase líquida en presencia de cloruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en fase líquida para producir con ello HCFC-244bb. Preferiblemente, la reacción se conduce de manera continua.

HCFO-1233xf es un compuesto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que es bien conocido en la técnica como se describe en las Solicitudes de Patente U.S. 20070007488 y 20070197842. En un método de preparación de HCFO-1233xf, los reactivos precursores se someten a fluoración con fluoruro de hidrógeno. Esto puede hacerse, por ejemplo, por la fluoración catalítica en fase gaseosa o líquida de  $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$  con HF para producir HCFO-1233xf. Los productos de reacción de tales precursores incluyen HCFO-1233xf, HF sin reaccionar, HCl, y otros subproductos que están disponibles luego para separación en sus partes componentes.

En la práctica de la presente invención, un catalizador en fase líquida como se describe más adelante se carga a un reactor de fluoración antes de calentar el reactor. Cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración puede utilizarse en la invención. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos de HF tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel y vasijas revestidas interiormente de polímero fluorado. Tales reactores de fluoración en fase líquida son bien conocidos en la técnica. A continuación, el HF, HCl y el HCFO-1233xf se alimentan al reactor después que el reactor ha alcanzado la temperatura deseada. En la realización preferida, la reacción se conduce a una temperatura de 30°C a 200°C, de modo más preferible desde aproximadamente 50°C a 150°C, y de modo todavía más preferible desde 75°C a 125°C. La presión de la reacción varía dependiendo de la temperatura, la cantidad de cloruro de hidrógeno y fluoruro de hidrógeno utilizada, y la conversión de HCFO-1233xf. La presión de operación conveniente varía desde 35 kPa absolutos (5 psia) a 1379 kPa absolutos (200 psia), preferiblemente desde 207 kPa absolutos (30 psia) a 1207 kPa absolutos (175 psia), y muy preferiblemente desde 414 kPa absolutos (60 psia) a 1034 kPa absolutos (150 psia).

En la realización preferida, el catalizador está presente en una cantidad de 2% a 80%, preferiblemente de 5% a 50%, y muy preferiblemente de 10% a 20%, basada en el porcentaje molar de HCFO-1233xf. Se prefieren catalizadores de fluoración que tengan una pureza de al menos 98%.

5 Basándose en la estequiometría de la reacción, la ratio 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 exceso. En la realización preferida, la ratio molar de HF a HCFO-1233xf varía desde al menos 1:1 a 50:1, más preferiblemente desde 1:1 a 30:1 y muy preferiblemente desde 2:1 a 15:1. Cualquier cantidad de agua presente en el HF reaccionará con el catalizador y lo desactivará. Por consiguiente se prefiere HF sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se entiende que el HF contiene menos de 0,05% en peso de agua, y preferiblemente contiene menos de 0,02% en peso de agua. Sin embargo, una persona con experiencia ordinaria en la técnica apreciará que la presencia de agua en el catalizador puede compensarse aumentando la cantidad de catalizador utilizada. HF adecuado para uso en la reacción puede adquirirse de Honeywell International Inc. de Morristown, N.J.

15 La reacción de fluoración en fase líquida se conduce con una cantidad suficiente de cloruro de hidrógeno para elevar la presión en el reactor, por encima de la presión alcanzada comparada con una reacción similar en fase líquida sin añadir cloruro de hidrógeno. En la realización preferida, la ratio molar de HCl a HCFO-1233xf varía desde 0,1:1 a 10:1, más preferiblemente desde 1:1 a 5:1 y muy preferiblemente desde 1:1 a 3:1. El cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de 690 kPa manométricos (100 psig) o más; preferiblemente desde 690 kPa manométricos (100 psig) a 3447 kPa manométricos (500 psig), y más preferiblemente desde 827 kPa manométricos (120 psig) a 2068 kPa manométricos (300 psig).

25 Puede utilizarse en la invención cualquier catalizador de fluoración en fase líquida. Una lista no exhaustiva incluye ácidos de Lewis, haluros metálicos de transición, óxidos de metales de transición, haluros metálicos del Grupo IVb, haluros metálicos 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, un haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son SbCl<sub>5</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>5</sub>, MoCl<sub>6</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CrF<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<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>, una especie fluorada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o combinaciones de los mismos. Un catalizador de fluoración en fase líquida comprende 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>, CrF<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<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>, una especie fluorada de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o combinaciones de los mismos.

35 Estos catalizadores pueden ser regenerados fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si llegan a desactivarse. Un método adecuado de regeneración del catalizador implica hacer pasar una corriente de cloro a través del catalizador. Por ejemplo, desde 0,907 g (0,002 lb) por hora a 90,7 g (0,2 lb) por hora de cloro pueden añadirse a la reacción en fase líquida por cada libra (1 libra = 0,454 kg) de catalizador de fluoración en fase líquida. Esto puede hacerse, por ejemplo, durante 1 a 2 horas o continuamente a una temperatura de 65°C a 100°C.

45 El HCFC-244bb resultante, así como HF y HCl pueden recuperarse de la mezcla de reacción por cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. El HCFC-244bb puede utilizarse en forma pura, u opcionalmente en forma parcialmente pura o forma impura con el efluente total del paso de producción de HCFC-244bb utilizado como compuesto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno HFO-1234yf. El proceso de la invención puede llevarse a cabo en una modalidad por lotes o continua. En un proceso continuo, el HCFO-1233xf, HCl y HF se alimentan preferiblemente de modo simultáneo al reactor después que el reactor ha alcanzado la temperatura deseada. La temperatura y presión de la reacción de fluoración son esencialmente las mismas para ambos modos de operación por lotes y continuo. El tiempo de residencia o tiempo de contacto varía desde 1 segundo a 2 horas, preferiblemente desde 5 segundos a 1 hora y muy preferiblemente desde 10 segundos a 30 minutos. Tiene que estar presente una cantidad suficiente de catalizador para efectuar la fluoración en los tiempos de residencia arriba descritos. En un modo de operación continuo, HF, HCFC-244bb y cloruro de hidrógeno se retiran continuamente del reactor.

55 En una realización preferida, la invención se refiere a un proceso de pasos múltiples en el cual el proceso arriba descrito para producir HCFC-244bb va precedido inmediatamente por un paso de proceso previo para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) por fluoración en fase vapor de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) o 1,1,1,2,3-tetracloropropano (HCC-244db) con fluoruro de hidrógeno para producir una corriente que comprende fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y cloruro de hidrógeno. Preferiblemente la totalidad, y más preferiblemente al menos una parte de esta corriente se alimenta directamente a la reacción en fase líquida para producir HCFC-244bb.

Esta reacción puede llevarse a cabo en cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración en fase vapor o líquida. Preferiblemente, el reactor se constuye de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno y el catalizador, tales como Hastalloy, Inconel, Monel y vasijas revestidas interiormente con polímeros fluorados. En el caso de un proceso en fase vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase vapor. Cualesquiera catalizadores de fluoración conocidos en la técnica pueden utilizarse en este proceso. Catalizadores adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, óxidos, hidróxidos, haluros y oxihaluros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mixturas. Combinaciones de catalizadores adecuadas para la presente invención no exclusivamente incluyen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$  y mixturas de los mismos. Catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio se describen en la Patente U.S. No. 5.155.082. Se prefieren óxidos de cromo (III) tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo, siendo muy preferido el óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) es un material comercialmente disponible que puede adquirirse en una diversidad de tamaños de partícula. Se prefieren catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos 98%. El catalizador de fluoración está presente en un exceso pero al menos en una cantidad suficiente para impulsar la reacción.

El reactor se precalienta a la temperatura de la reacción de fluoración mientras se alimenta al reactor HF anhidro. El 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) o 1,1,1,2,3-tetracloropropano (HCC-240db) y HF pueden alimentarse al reactor a cualquier temperatura y presión convenientes. En una realización preferida, uno cualquiera o ambos del HCC-1330xa o HCC-240db y el HF se pre-vaporizan o precalientan a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 300°C antes de entrar en el reactor. En otra realización, el HCC-1230xa o HCC-240db y HF se vaporizan en el reactor. Las alimentaciones de HF y HCC-1230xa o HCC-240db se ajustan luego a la ratio molar deseada. La ratio molar de HF a HCC-1230xa o HCC-240db está comprendida preferiblemente entre 3:1 y 100:1, más preferiblemente entre 4:1 y 50:1, y muy preferiblemente entre 5:1 y 20:1.

La reacción de fluoración en fase vapor se conduce a una temperatura preferida comprendida entre 80°C y 400°C, más preferiblemente entre 100°C y 350°C, y muy preferiblemente entre 200°C y 330°C. La presión en el reactor no es crítica y puede ser superatmosférica, atmosférica, o subatmosférica. La presión subatmosférica puede ser desde 0,67 kPa [5 torr (.0966 psig)] hasta 101 kPa [760 torr (14,69 psig)]. Durante la reacción de fluoración en fase vapor, HCC-1230xa o HCC-240db y HF se hacen reaccionar en fase vapor en presencia del catalizador de fluoración. El vapor reaccionante se deja permanecer en contacto con el catalizador de fluoración durante 1 a 120 segundos o más, con preferencia durante aproximadamente 1 a 20 segundos. Para los propósitos de esta invención, "tiempo de contacto" es el tiempo requerido para que las sustancias reaccionantes gaseosas pasen a través del lecho de catalizador suponiendo que el lecho de catalizador está totalmente vacío.

En la realización preferida, el flujo de proceso está orientado en dirección descendente a través de un lecho de catalizador. Antes de cada uso, el catalizador se somete preferiblemente a secado, pretratamiento y activación. Puede ser también ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado, mientras se mantiene en el reactor. El pretratamiento puede realizarse por calentamiento del catalizador a 250°C hasta 430°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. El catalizador puede activarse luego por tratamiento del mismo con una corriente de HF diluida con un gran exceso de nitrógeno gaseoso a fin de obtener una actividad alta del catalizador. La regeneración del catalizador puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica tal como la utilización de un agente oxidante tal como  $\text{O}_2$  o cloro. 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 8 horas a 3 días, dependiendo del tamaño del reactor.

En una realización, el HCFO-1233xf puede recuperarse de la mixtura de productos de la reacción de fluoración constituida por 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 conducirse preferiblemente en una columna estándar de destilación a una presión que es inferior a 2068 kPa manométricos (300 psig), preferiblemente menor que 1379 kPa manométricos (200 psig) y muy preferiblemente menor que 1034 kPa manométricos (150 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de la operación de destilación. El HCl puede recuperarse haciendo trabajar la columna de destilación a una temperatura comprendida entre -40°C y 25°C, preferiblemente desde -40°C a -20°C. El HCFO-1233xf puede recuperarse haciendo funcionar la columna de destilación a -10°C hasta 60°C. Pueden utilizarse columnas de destilación simples o múltiples. La porción de destilado incluye sustancialmente la totalidad del HCl y el HCFO-1233xf producido en la reacción, y la porción de colas incluye el HF y otras impurezas.

Sin embargo, en una realización más preferida, la corriente de producto procedente de este paso que comprende HCFO-1233xf, HCl y HF se alimenta desde la reacción de fluoración en fase vapor directamente a la reacción en fase líquida arriba descrita, la cual convierte el HCFO-1233xf en el HCFC-244bb.

En otra realización, el HCFC-244bb producido se somete luego a deshidrohalogenación en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Preferiblemente, el paso de deshidrohalogenación comprende una reacción catalítica en fase gaseosa o fase vapor.

La conversión catalítica de HCFC-244bb se conduce en condiciones eficaces para someter a deshidrocloración HCFC-244bb a fin de producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Preferiblemente, la deshidrocloración de HCFC-244bb se realiza en fase vapor, y más preferiblemente en un reactor de lecho fijo en fase vapor. La reacción de deshidrohalogenación puede conducirse en cualquier vasija de reacción o reactor adecuada(o), pero dicha vasija o reactor debe estar construida(o) preferiblemente de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del cloruro de hidrógeno (en la medida en que dicho material se forma en las condiciones de deshidrohalogenación) tal como níquel y sus aleaciones, con inclusión de Hastelloy, Inconel, Incoloy y Monel o vasijas revestidas interiormente con fluoropolímeros, y puede emplear tubos simples o múltiples llenos con un catalizador de deshidrohalogenación.

#### 10 Catalizadores para deshidrocloración de HCFC-244bb a HFO-1234yf

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metal neutro (o en estado de oxidación cero) o aleación metálica, o carbono activado suelto o en forma soportada. Cuando se utilizan catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos, preferiblemente haluros metálicos mono-, bi-, y tri-valentes, óxidos y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente haluros metálicos mono- y bi-valentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero sin carácter limitante,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Cs}^+$ . Los halógenos componentes incluyen, pero sin carácter limitante,  $\text{Fe}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ . Ejemplos de haluros metálicos mono- o bi-valentes útiles incluyen, pero sin carácter limitante,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , y  $\text{CsCl}$ . Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente aquéllos que emplean  $\text{HF}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HI}$ , e  $\text{I}_2$  como la fuente de halogenación.

En estado neutro, es decir con valencia cero, se utilizan metales, aleaciones metálicas y sus mezclas. Metales útiles incluyen, pero sin carácter limitante, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn, y combinaciones de los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede emplearse soportado o sin soporte. Ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero sin carácter limitante, SS316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600, e Inconel 625.

El HCFC-244bb se introduce en el reactor sea en forma pura, en forma parcialmente purificada, o como parte del efluente del reactor procedente del paso anterior. El HCFC-244bb puede alimentarse opcionalmente con un gas diluyente inerte tal como nitrógeno, argón, o análogos. En una realización preferida de la invención, el HCFC-244bb se pre-vaporiza o precalienta antes de entrar en el reactor. Alternativamente, el HCFC-244bb se vaporiza en el interior del reactor. Temperaturas de reacción útiles pueden variar desde 100°C a 700°C. Las temperaturas preferidas pueden variar desde 150°C a 600°C, y temperaturas más preferidas pueden variar desde 200°C a 550°C. La reacción puede conducirse a la presión atmosférica, a presión super-atmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser desde 0,67 kPa [5 torr (0,0966 psig)] hasta 101 kPa (760 torr (14,69 psig)). El tiempo de contacto del HCFC-244bb con el catalizador puede variar desde 0,5 segundos a 120 segundos; sin embargo, pueden utilizarse tiempos más largos o más cortos.

Preferiblemente, en tales realizaciones de deshidrofluoración como las descritas en esta sección, la conversión del HCFC-244bb es al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%, y aún más preferiblemente al menos 30%. Preferiblemente, en tales realizaciones, la selectividad para HFO-1234yf es al menos 70%, más preferiblemente al menos 85% y más preferiblemente al menos 95%.

En la realización preferida, el flujo de proceso está orientado en dirección descendente o ascendente a través de un lecho del catalizador. Puede ser también ventajoso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras se mantiene en el reactor. La regeneración del catalizador puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo utilizando un agente oxidante tal como  $\text{O}_2$  o cloro. Por ejemplo, haciendo pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de 100°C a 400°C, con preferencia desde aproximadamente 200°C a 375°C, durante 0,5 horas a 3 días dependiendo del tamaño del reactor.

En general, el efluente del paso de la reacción de deshidrohalogenación, con inclusión de cualesquiera efluentes intermedios que puedan estar presentes en configuraciones de reactor multietápico, puede procesarse para alcanzar grados de separación deseados y/u otro procesamiento. Por ejemplo, en realizaciones en las cuales el efluente del reactor comprende HFO-1234yf, el efluente incluirá también por regla general HCl y HCFC-244bb sin reaccionar. Alguna porción o sustancialmente la totalidad de estos componentes del producto de reacción puede recuperarse de la mezcla de reacción por cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. Es de esperar que pueda reciclarse total o parcialmente el HCFC-244bb sin reaccionar, para mejorar el rendimiento global del  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) deseado. Opcional pero preferiblemente, el cloruro de hidrógeno se recupera luego del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación de cloruro de hidrógeno se conduce por destilación convencional, en la cual se separa el mismo del destilado.

Alternativamente, puede recuperarse o separarse HCl por utilización de lavadores con agua o alcalinos. Cuando se utiliza un extractor con agua, el HCl se separa como una solución acuosa. Cuando se utiliza álcali, el HCl se separa del sistema como una sal cloruro en solución acuosa.

En una realización alternativa de la invención, la deshidrohalogenación de HCFC-244bb puede realizarse también haciendo reaccionar el mismo con una solución alcalina concentrada que incluye, pero sin carácter limitante, KOH, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO a una temperatura elevada. En este caso, la concentración de la solución alcalina es de 2% en peso a 100% en peso, más preferiblemente de 5% en peso a 90% en peso y muy preferiblemente de 10% en peso a 80% en peso. La ratio molar de álcali a HCFC-244bb está comprendida preferiblemente entre 1:1 y 2:1; más preferiblemente entre aproximadamente 1,1:1 y aproximadamente 1,5:1, y muy preferiblemente entre 1,2:1 y 1,4:1. La reacción puede conducirse a una temperatura de aproximadamente 20°C a 100°C, más preferiblemente de 30°C a aproximadamente 90°C y muy preferiblemente de 40°C a 80°C. Como anteriormente, la reacción puede conducirse a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. La presión de vacío puede ser desde 0,67 kPa [5 torr (0,0966 psig)] a 101 kPa [760 torr (14,69 psig)]. Además, puede utilizarse opcionalmente un disolvente o catalizador de transferencia de fase tal como Aliquat 336 para ayudar a disolver los compuestos orgánicos en la solución alcalina. Este paso opcional puede conducirse utilizando disolventes que son bien conocidos en la técnica para dicho propósito. Después de ello, puede recuperarse HFO-1234yf de la mezcla de productos de reacción que comprende materiales de partida sin reaccionar y subproductos por cualquier medio conocido en la técnica, por ejemplo por extracción y preferiblemente destilación. La mezcla de HFO-1234yf y cualesquiera subproductos se hacen pasar a través de una columna de destilación. Por ejemplo, la destilación puede conducirse preferiblemente en una columna de destilación estándar a la presión atmosférica, a presión superatmosférica o a vacío. Preferiblemente, la presión es menor que 2068 kPa manométricos (300 psig), preferiblemente menor que 1379 kPa manométricos (200 psig) y muy preferiblemente menor que 1034 kPa manométricos (150 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de la operación de destilación. Preferiblemente, en tales realizaciones de deshidrofluoración como las descritas en esta sección, la conversión de HCFC-244bb es al menos 60%, más preferiblemente al menos 75%, y aún más preferiblemente al menos 90%. Preferiblemente, en tales realizaciones, la selectividad para HFO-1234yf es al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos 85% y más preferiblemente al menos 95%.

Los ejemplos no limitantes siguientes 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 alimenta continuamente HCl. El catalizador de fluoración para el experimento es SbCl<sub>5</sub>.

6500 gramos de SbCl<sub>5</sub> están contenidos en un reactor de fase líquida revestido interiormente de Teflón™ (Teflón es una marca comercial de E.I. duPont de Nemours & Co) equipado con un separador de materias volátiles del catalizador, columna de relleno de 2 pulgadas (5,08 cm) de DI (diámetro interior) y con un condensador cuya función es devolver el catalizador arrastrado, algo del HF sin reaccionar y algo del HCFO-1233xf sin reaccionar al reactor cuando el sistema opera en modo de reacción continuo. El reactor tiene 6,99 cm (2,75 pulgadas) DI x 91,44 cm (36 pulgadas) L (longitud) y no está equipado con mezclador/agitador. El reactor se calienta a aproximadamente 85°C-87°C. Se activa luego el catalizador por adición de 1500 gramos de HF, seguido por 1500 g de Cl<sub>2</sub>. El HCl generado por la fluoración del catalizador aumenta la presión en el sistema de reacción hasta aproximadamente 690 kPa manométricos (100 psig), controlándose en dicho valor. Se inicia primeramente una alimentación gaseosa continua de HF. Se borbotea el mismo en el catalizador líquido a través de un tubo de inmersión a una tasa de 499 g (1,1 libras)/hora, y cuando se han añadido 453,6 g (1,0 libras) de HF, se inician las alimentaciones gaseosas de HCl y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Los mismos se introducen también en el catalizador líquido por medio de un tubo de inmersión. El HCl y HCFO-1233xf se alimentan continuamente a tasas de 250 g (0,56 libras)/hora y 453,6 g (1,0 libras)/hora, respectivamente. La ratio molar de HF a 1233xf es 7,1:1 y la ratio molar de HCl a 1233xf es 2:1. La temperatura de reacción se mantiene a 85°C-87°C y la presión se mantiene a 630 kPa manométricos (100 psig). El HCl se encuentra en estado gaseoso en estas condiciones y es inerte (es decir, no reacciona). A medida que borbotea el mismo en la mezcla de reacción líquida, aumenta espectacularmente la mezclado y, debido a su alta presión de vapor, ayuda a mantener la presión del reactor. El HCl sale del sistema de reacción por el extremo superior del separador de materias volátiles del catalizador, ayudando a arrastrar el producto de la reacción, HCFO-244bb con él. El experimento se realiza continuamente durante 50 horas. La conversión media de HCFO-1233xf durante la operación es > 99%, y la selectividad para 244bb alcanzar 98%.

#### EJEMPLO 2

La corriente que sale por el extremo superior del separador de materias volátiles del catalizador en el Ejemplo 1, que contiene principalmente HCFC-244bb, HF sin reaccionar, y HCl se alimenta a una columna de destilación convencional en la que se recupera HCl y/o se recicla al reactor de fase líquida a fin de favorecer la mezclado, el mantenimiento de la presión, y el transporte de los productos.

#### EJEMPLO 3

Un reactor de escala comercial de 2000 galones (7.570 litros) se carga con catalizador de pentacloruro de antimonio. Se alimentan continuamente HCFO-1233xf y HF a la vasija del reactor. El HF se alimenta en exceso. Se añade cloruro de hidrógeno como componente adicional para favorecer la mezclado y ayudar a la volatilización del producto. HCFC-244bb, HF y cloruro de hidrógeno salen de la vasija y se recuperan.

#### EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la reacción continua de fluoración en fase vapor de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) + 3HF → 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + 3HCl. El catalizador de fluoración para el experimento era Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado.

Se utilizó para estudiar la reacción un sistema de reacción continua de fluoración en fase vapor constituido por sistemas de alimentación de N<sub>2</sub>, HF, y alimentación orgánica, vaporizador de la alimentación, sobrecalentador, reactor de Monel de 10,2 cm (4 pulgadas) DI, lavador ácido, secador, y sistema de recogida de productos. El reactor se cargó con 9415,2 gramos de catalizador pretratado de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, equivalentes a aproximadamente 6,5 litros de catalizador. El reactor se calentó luego a una temperatura de reacción de aproximadamente 235°C con una purga de N<sub>2</sub> que pasaba a través del catalizador después que el reactor había estado instalado en un baño de arena de temperatura constante. El reactor se encontraba a una presión aproximada de 21 kPa manométricos (3 psig). Se introdujo la alimentación de HF en el reactor (pasando por el vaporizador y el sobrecalentador) como una co-alimentación con el N<sub>2</sub> durante 15 minutos, pasados los cuales se interrumpió el flujo de N<sub>2</sub>. El caudal de HF se ajustó a 635 g (1,4 libras)/hora y se inició luego la alimentación de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) al reactor (pasando por el vaporizador y el sobrecalentador). La tasa de alimentación de TCP se mantuvo constante a aproximadamente 362,9 g (0,8 libras)/hora, y la alimentación de HF se mantuvo constante a 635 g (1,4 libras)/hora para una ratio molar de 15 a 1 de HF a TCP. Una vez que se inició la reacción, la temperatura del lecho catalítico se elevó hasta un intervalo de 250-260°C. Se calculó que el tiempo de contacto a 250-260°C, 21 kPa manométricos (3 psig) y las tasas de alimentación anteriores era 16 s. La composición media del material que se recogió a lo largo de 500 horas de tiempo en operación era 97,2% área GC HCFO-1233xf, 1,6% área GC 244bb, 0,6% área GC HFO-1234yf/HFC-245cb, 0,1% área GC HCFC-1223xd, y 0,08% área GC HCFO-1231xf. Después de 500 horas comenzó a aparecer un compuesto intermedio infra-fluorado, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), disminuyendo al mismo tiempo la selectividad para HCFO-1233xf cuando el catalizador comenzó a perder actividad. Cuando la selectividad para HCFO-1233xf descendió a 83% después de 650 horas de tiempo de operación, la reacción se paró debido a la pérdida de actividad del catalizador. La conversión de TCP se mantuvo en un valor >99% a todo lo largo de la operación.

#### EJEMPLO 5

El efluente del reactor procedente de la reacción descrita en el Ejemplo 4 se alimenta a una columna de destilación convencional en la que se recupera un destilado de HCl. Las colas de la columna de destilación contienen principalmente HF sin reaccionar y HCFO-1233xf y se llevan adelante para procesamiento/purificación adicional. El HCl que se recupera, en su totalidad o en parte, se utiliza luego como fuente del HCl co-alimentado al sistema de reacción en fase líquida que se describe en el Ejemplo 1.

Si bien la presente invención se ha presentado y descrito particularmente con referencia a realizaciones preferidas, será apreciado fácilmente por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica que puedan hacerse diversos cambios y modificaciones en ella sin desviarse de las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno, en una reacción en fase líquida en presencia de cloruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en fase líquida, en el cual el cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de 690 kPa manométricos (100 psig) o mayor.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la ratio molar de cloruro de hidrógeno a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno alimentada a la reacción varía desde al menos 0,1:1 a 10:1.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el catalizador de fluoración en fase líquida comprende  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_6$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{FeCl}_3$ , una especie fluorada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o combinaciones de las mismas.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el paso de recuperación del cloruro de hidrógeno.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se produce por un proceso que comprende someter a fluoración 1,1,2,3-tetracloropropeno.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 5, en el cual el 1,1,2,3-tetracloropropeno se somete a fluoración con fluoruro de hidrógeno y la reacción produce con ello una corriente intermedia que comprende fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y cloruro de hidrógeno.
- 30 7. El proceso de la reivindicación 6 que comprende el paso de recuperación del cloruro de hidrógeno.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el cual al menos una parte de la corriente de HCl recuperada se alimenta directamente al reactor de fase líquida.
- 35 9. Un proceso 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 de fase líquida y co-alimentar cloruro de hidrógeno, en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en donde el cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de 690 kPa manométricos (100 psig) o más; y a continuación (ii) someter a deshidrohalogenación el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 9, en el cual la composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno comprende adicionalmente fluoruro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 9, en el cual el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se produce por un proceso que comprende someter a fluoración 1,1,2,3-tetracloropropeno.
- 50 12. El proceso de la reivindicación 11, en el cual el 1,1,2,3-tetracloropropeno se somete a fluoración con fluoruro de hidrógeno, y la reacción produce con ello una corriente intermedia que comprende fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y cloruro de hidrógeno.
13. El proceso de la reivindicación 12, que comprende adicionalmente el paso de recuperación del cloruro de hidrógeno.
- 55 14. El proceso de la reivindicación 13, en el cual al menos una parte de la corriente de HCl recuperada se alimenta directamente al reactor en fase líquida.
- 60 15. Un proceso para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende
- 65 a) someter a fluoración 1,1,2,3-tetracloropropeno para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- b) hacer reaccionar el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno, en una reacción en fase líquida y co-alimentar cloruro de hidrógeno, en presencia de un catalizador de fluoración en fase líquida, para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, en donde el cloruro de hidrógeno se introduce en la reacción desde una fuente externa a una presión de 690 kPa manométricos (100 psig) o más; y a continuación

c) deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

5

10