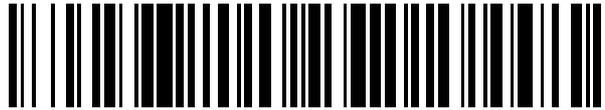


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 459**

51 Int. Cl.:

C07C 17/087 (2006.01)
C07C 19/10 (2006.01)
B01J 27/135 (2006.01)
B01J 35/12 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011 E 11807245 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2585423**

54 Título: **Método para prolongar la duración de un catalizador durante la hidrofluoración**

30 Prioridad:

28.06.2010 US 825040

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

18.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JOHNSON, ROBERT C. y
MERKEL, DANIEL C.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 556 459 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

Método para prolongar la duración de un catalizador durante la hidrofluoración

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, generalmente, a métodos para prolongar la duración de un catalizador durante la hidrofluoración de un material insaturado al mantener la valencia del catalizador en estado activo.

Antecedentes de la invención

10 Los fluidos basados en fluorocarbonos han encontrado un uso amplio en la industria en un número de aplicaciones, incluyendo refrigerantes, propelentes para aerosoles, agentes de expansión, medios de transferencia térmica y materiales dieléctricos gaseosos. Debido a los presuntos problemas medioambientales asociados con el uso de algunos de estos fluidos, incluyendo los potenciales de agotamiento de ozono y calentamiento mundial relativamente altos, existe un interés considerable en el desarrollo de materiales más ecológicos para tales aplicaciones.

15 Se ha identificado que los tetrafluoropropenos, que tienen un potencial de agotamiento de ozono nulo y de calentamiento mundial bajo, cumplen potencialmente esta necesidad. Sin embargo, la toxicidad, el punto de ebullición y otras propiedades físicas pueden variar mucho de isómero a isómero en esta clase de productos químicos. Un tetrafluoropropeno que tiene propiedades valiosas es el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Se ha encontrado que el HFO-1234yf es un eficaz refrigerante, medio de transferencia térmica, propelente, agente espumante, agente de expansión, material dieléctrico gaseoso, vehículo esterilizante, medio de polimerización, fluido de eliminación de partículas, fluido portador, agente abrasivo bruñidor, agente secante de desplazamiento y fluido motor del ciclo de trabajo.

20 Existe una necesidad persistente de procedimientos de fabricación nuevos y rentables para la producción de tales tetrafluoropropenos, particularmente 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. Sería ventajoso tener un procedimiento para la fabricación de HFO-1234yf que fuera continuo y que usara materias primas fácilmente disponibles. Como los procedimientos de la técnica anterior fallan en una o más de estas características deseables, se desean rutas más ventajosas, especialmente las susceptibles de una fabricación a gran escala.

25 El documento US 2009/0182179 divulga un procedimiento para elaborar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano a partir de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

La presente invención estudia cada una de estas necesidades.

Sumario de la invención

30 La presente invención se refiere, generalmente, a un procedimiento mejorado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno al mejorar la producción de su producto intermedio de procesamiento 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano al hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración y sin la necesidad de una regeneración continua o intermitente del catalizador.

35 Es común que el material de alimentación intermedio 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno contenga productos intermedios subfluorados e impurezas orgánicas, tales como 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno. Más específicamente, en reacciones en las que se produce 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a través de la fluoración de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db), la reacción normalmente no avanza completamente hasta formar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. El 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno se produce como un producto intermedio al usar un método de reacción alternativo. Los inventores han descubierto que la presencia de esta impureza provoca una desactivación gradual del catalizador durante la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. Para contrarrestar tal degradación, se puede añadir cloro, u otro agente oxidante similar, para mantener activo el catalizador. Así, incrementa los costes asociados con la producción del producto deseado, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

45 Sin embargo, se descubrió sorprendentemente que la adición de cloro no es necesaria, con tal de que el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sea de una pureza suficientemente alta sobre una base orgánica. Esto tiene la ventaja de eliminar el coste del agente oxidante, todo el equipo necesario para la adición del agente oxidante, el coste de separar el agente oxidante sin reaccionar y el coste de desechar cualesquiera subproductos no deseados generados por el agente oxidante. Finalmente, también mejora los costes asociados con la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

50 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano al hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en ausencia de un agente oxidante. El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro incluye una composición de al menos 99% de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, o según se define de otro modo en la presente

memoria. También puede incluir sustratos inorgánicos, p. ej. fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, etc., en cualquier cantidad, que se pueden usar opcionalmente como una alimentación simultánea de la reacción.

Materias primas para la producción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno pueden incluir cualesquiera de estas materias que sean conocidas. Según se estipula anteriormente, tales materias primas, por ejemplo, pueden incluir 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano, donde el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se produce al fluorar uno o ambos reaccionantes. La corriente intermedia resultante incluye el producto, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y una o más impurezas, tales como 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno. A continuación, se obtiene una cantidad sustancialmente pura de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, sobre una base orgánica, a partir de la corriente intermedia al separar el compuesto usando técnicas de separación conocidas, tales como destilación.

El procedimiento se puede efectuar en fase líquida o fase de vapor y continuamente o discontinuamente. Relaciones molares preferidas, aunque no limitativas de fluoruro de hidrógeno a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro alimentado a la reacción varían de al menos 1:1 a aproximadamente 50:1. La reacción se puede efectuar a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C y una presión de aproximadamente 34,5 kPa (5 psia) a aproximadamente 1.379,0 kPa (200 psia).

Los catalizadores de fluoración se pueden seleccionar de haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metales neutros, aleaciones metálicas, carbono activado en masa o en forma soportada, o combinaciones de los mismos. En una realización, el catalizador de fluoración es un catalizador en fase líquida, que se selecciona de haluro de antimonio, un haluro de estaño, un haluro de tántalo, un haluro de titanio, un haluro de niobio y haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado, $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$, $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, $FeCl_3$, CrF_3 , Cr_2O_3 , una especie fluorada de $SbCl_5$, una especie fluorada de $SbCl_3$, una especie fluorada de $SnCl_4$, una especie fluorada de $TaCl_5$, una especie fluorada de $TiCl_4$, una especie fluorada de $NbCl_5$, una especie fluorada de $MoCl_6$, una especie fluorada de $FeCl_3$, una especie fluorada de Cr_2O_3 , o combinaciones de los mismos. En otra realización, el catalizador de fluoración es un catalizador en fase de vapor, que se selecciona de Cr_2O_3 , Cr_2O_3/Al_2O_3 , Cr_2O_3/AlF_3 , Cr_2O_3 /carbono, $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $CoCl_2/AlF_3$, $NiCl_2/AlF_3$ o combinaciones de los mismos.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno al hacer reaccionar en primer lugar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro, sobre una base orgánica, con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en ausencia de un agente oxidante para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, y a continuación deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bajo condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

El 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro, sobre una base orgánica, incluye al menos 99% de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, o según se define de otro modo en la presente memoria. También puede incluir sustratos inorgánicos en cualquier cantidad, p. ej. fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, etc., que opcionalmente se pueden usar como una alimentación simultánea de la reacción.

Materias primas para la producción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno también pueden incluir cualesquiera otras de estas materias que sean conocidas. Por ejemplo, tales materias primas pueden incluir 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano, donde el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se produce al fluorar uno o ambos reaccionantes. La corriente intermedia resultante incluye el producto, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y una o más impurezas, tales como 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno. A continuación, se obtiene una cantidad sustancialmente pura de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de la corriente intermedia al separar el compuesto usando técnicas de separación conocidas, tales como destilación.

En una realización adicional más, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno al fluorar 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir una corriente intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y una o más impurezas. A continuación, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se separa de la corriente intermedia para formar una composición sustancialmente pura de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sobre una base orgánica, que se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en ausencia de un agente oxidante para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. A continuación, este producto se deshidrohalogena bajo condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Realizaciones y ventajas adicionales serán fácilmente evidentes para un experto normal en la técnica basándose en la divulgación proporcionada en la presente memoria.

Breve descripción de la figura

La FIG. 1 ilustra la selectividad de HFO-1234yf y la velocidad de conversión de HCFC-244bb con una alimentación de 95% CG de 244bb/3,1% CG de 1233xf/0,35% CG de 245cb; y 2,0 l de catalizador de CsCl al 10% en peso/MgF₂ al 90% en peso con una velocidad de alimentación de 0,45 kg (1,0 libras)/h.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere, generalmente, a métodos para prolongar la duración de un catalizador durante la hidrofluoración de un material insaturado y reducir la necesidad de una regeneración continua o intermitente del catalizador. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFC-1234yf) al mejorar la producción del producto intermedio de reacción 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). La producción se mejora específicamente al purificar en primer lugar el reaccionante orgánico 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). A continuación, este sustrato se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb).

Según se indica en la Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2010/0036179, un procedimiento para producir 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 presencia de un catalizador de fluoración. El fluoruro se añade a través del doble enlace del reactivo de partida HCFO-1233xf, produciendo finalmente el producto intermedio de haloalcano. A continuación, el HCFC-244bb se usa como un reactivo de partida en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) que es muy conocido en la técnica según se describe en las Solicitudes de EE. UU. 20070007488, 20070197842 y 20090240090.

En un método para preparar HCFO-1233xf, los agentes precursores se fluoran con fluoruro de hidrógeno. Esto se puede hacer, por ejemplo, mediante la fluoración catalítica en fase gaseosa o líquida de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db) con HF para dar HCFO-1233xf. Los productos de reacción de tales precursores incluyen HCFO-1233xf, HF sin reaccionar, HCl y otros subproductos.

Una clase de subproductos incluye productos intermedios subfluorados e impurezas orgánicas (p. ej. 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno y compuestos estructuralmente relacionados), que se producen debido a que la reacción no avanza hasta la terminación. Aunque sin pretender limitarse por una teoría, se cree que la presencia de tales impurezas orgánicas dentro de la alimentación simultánea de HCFO-1233xf da como resultado una degradación del catalizador durante la conversión en HCFC-244bb. Para contrarrestar esta degradación, se añade una adición continua o discontinua de cloro, o un agente oxidante similar, como una alimentación simultánea para mantener el catalizador activo. Sin embargo, se descubrió sorprendentemente que esta adición no es necesaria, con tal de que el HCFO-1233xf sea de una pureza orgánica suficientemente alta, es decir, las otras impurezas orgánicas se eliminen de la alimentación. Esto tiene la ventaja de eliminar el coste del agente oxidante, todo el equipo necesario para la adición del agente oxidante, el coste de separar el agente oxidante sin reaccionar y el coste de desechar cualesquiera subproductos no deseados generados por el agente oxidante.

Según se usa en la presente memoria, "suficiente pureza" o "pureza suficientemente alta" o "alta pureza", sobre una base orgánica, se refiere a cualquier cantidad de HCFO-1233xf purificado que no degrade la actividad del catalizador durante la conversión en HCFC-244bb. En una realización, el HCFO-1233xf comprende más de 99% de la porción orgánica de la composición. Esta alimentación también puede incluir sustratos inorgánicos, p. ej. fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, etc., en cualquier cantidad o porcentaje en peso, que se pueden usar opcionalmente como una alimentación simultánea de la reacción.

El HCFO-1233xf se puede producir usando cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, el reactor se precalienta hasta la temperatura de reacción de fluoración mientras se alimenta HF anhidro al reactor. 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno (HCC-240db), como reactivos de partida, se alimentan al reactor con fluoruro de hidrógeno a cualquier temperatura y presión convenientes. En una realización no limitativa preferida, cualquiera o ambos del HCC-1230xa o el HCC-240db y el HF se prevaporizan o precalientan hasta una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 300°C antes de introducirse en el reactor. En otra realización, el HCC-1230xa o el HCC-240db y el HF se vaporizan en el reactor. En cualquier caso, las alimentaciones de HF y HCC-1230xa o HCC-240db se ajustan a continuación hasta la relación molar deseada. La relación molar de HF a HCC-1230xa o HCC-240db varía preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 100:1; más preferiblemente de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 50:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1.

La reacción de fluoración en fase de vapor se efectúa a una temperatura preferida que varía de aproximadamente 80°C a aproximadamente 400°C; más preferiblemente de aproximadamente 100°C a aproximadamente 350°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 330°C. La presión del reactor no es crítica y puede ser superatmosférica, atmosférica o bajo vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 0,67 kPa (5 torr; 0,0966 psig) a aproximadamente 101 kPa (760 torr; 14,69 psig). Durante la reacción de fluoración en fase de vapor, el HCC-1230xa o el HCC-240db y el HF se hacen reaccionar en fase de vapor en presencia del catalizador de fluoración. Se deja que el vapor del reaccionante entre en contacto con el catalizador de fluoración durante de aproximadamente 1 a 120 segundos o más preferiblemente de aproximadamente 1 a 20 segundos. Para los propósitos de esta invención, el "tiempo de contacto" es el tiempo requerido para que los reaccionantes gaseosos pasen a través del lecho de catalizador suponiendo que el lecho de catalizador esté hueco al 100%.

En la realización preferida, el flujo del procedimiento es en la dirección descendente a través de un lecho del catalizador. Antes de cada uso, el catalizador preferiblemente se seca, se pretrata y se activa. También puede ser beneficioso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras permanece en el

reactor. El pretratamiento se puede realizar al calentar el catalizador hasta de aproximadamente 250°C a aproximadamente 430°C en una corriente de nitrógeno u otro gas inerte. A continuación, el catalizador se puede activar al tratarlo con una corriente de HF diluido con un gran exceso de nitrógeno gaseoso a fin de obtener una alta actividad del catalizador. La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo mediante cualquier medio conocido en la técnica tal como usando un agente oxidante tal como O₂ o cloro. Por ejemplo, al hacer pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C, durante de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 3 días, dependiendo del tamaño del reactor.

El HCFO-1233xf se puede recuperar de la mezcla de productos de fluoración, que incluye HCFO-1233xf, materias primas sin reaccionar, productos intermedios parcialmente fluorados y subproductos (p. ej. HCl y 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno). Métodos de recuperación pueden incluir uno o una combinación de métodos de separación de compuestos que generalmente son conocidos en la técnica. En una realización no limitativa, el HCFO-1233xf, algo del HF sin reaccionar y el HCl se recuperan como el material destilado en una columna de destilación, mientras que las materias primas orgánicas sin reaccionar, los productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados y algo del HF sin reaccionar se recuperan del fondo de la columna y se reciclan de nuevo al reactor de fluoración para una reacción adicional. Este método se puede realizar en una columna de destilación estándar a una presión que sea menor de aproximadamente 2.169,8 kPa (300 psig), preferiblemente menor de aproximadamente 1.480,3 kPa (200 psig) y lo más preferiblemente menor de 1.135,5 kPa (150 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de trabajo de la destilación. La columna de destilación, para recuperar el HCFO-1233xf, algo del HF sin reaccionar y el HCl, se puede hacer trabajar a una temperatura de aproximadamente -40°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente -40°C a aproximadamente 75°C. Opcionalmente, se puede emplear una segunda destilación cuando la porción de destilado incluye sustancialmente todo el HCl. Las colas de la columna incluyen HCFO-1233xf de pureza suficientemente alta y HF. Opcionalmente, el HF se puede retirar de esta corriente antes de introducir el HCFC-244bb en el reactor de fluoración en fase líquida. El HF se puede retirar de esta corriente por medios conocidos en la técnica, incluyendo la absorción con ácido sulfúrico, agua o haciendo reaccionar con una solución cáustica.

El HCFO-1233xf purificado se puede convertir a continuación en HCFC-244bb usando técnicas de conversión estándar. En la práctica, un catalizador se carga en un reactor de fluoración antes de calentar el reactor. A continuación, el HF, el HCl y el HCFO-1233xf sustancialmente puro se alimentan al reactor después de que el reactor alcance la temperatura deseada. Cualquier reactor adecuado para una reacción de fluoración se puede usar en la invención. Preferiblemente, el reactor está construido con materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel y recipientes revestidos con fluoropolímero. Estos reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo de un modo bien discontinuo o bien continuo. En un procedimiento continuo, el HCFO-1233xf y el HF preferiblemente se alimentan simultáneamente al reactor después de que el reactor alcance la temperatura deseada. La temperatura y la presión de la reacción de fluoración siguen siendo esencialmente las mismas para los modos de trabajo tanto discontinuo como continuo. El tiempo de permanencia o tiempo de contacto varía de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 2 horas, preferiblemente de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 1 hora y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 30 minutos. Debe estar presente una cantidad suficiente de catalizador para efectuar la fluoración en los tiempos de permanencia descritos anteriormente. En un modo de trabajo continuo, el HF y el HCFC-244bb se retiran continuamente del reactor.

En la realización preferida, la reacción se efectúa 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 reacción de fluoración en fase líquida se efectúa con presión en el reactor, como consecuencia de la temperatura necesaria para la reacción y la volatilidad de los materiales implicados. Esta presión puede variar dependiendo de la temperatura, la cantidad de fluoruro de hidrógeno usada y la conversión de HCFO-1233xf. Presiones de trabajo convenientes varían de aproximadamente 34,5 kPa (5 psia) a aproximadamente 1.379,0 kPa (200 psia) y preferiblemente de 206,8 kPa (30) a aproximadamente 1.206,6 kPa (175 psia) y lo más preferiblemente de aproximadamente 413,7 kPa (60 psia) a aproximadamente 1.034,2 kPa (150 psia).

Se puede usar en la invención cualquier catalizador de fluoración en fase líquida. 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 haluro de molibdeno, un haluro de hierro, un haluro de cromo fluorado, un óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos no exclusivos específicos de catalizadores de fluoración en fase líquida son SbCl₅, SbCl₃, SbF₅, SnCl₄, TaCl₅, TiCl₄, NbCl₅, MoCl₆, FeCl₃, una especie fluorada de SbCl₅, una especie fluorada de SbCl₃, una especie fluorada de SnCl₄, una especie fluorada de TaCl₅, una especie fluorada de TiCl₄, una especie fluorada de NbCl₅, una especie fluorada de MoCl₆, una especie fluorada de FeCl₃ o combinaciones de los mismos. Se prefiere un catalizador de SbCl₅, aunque no es limitativo para la invención.

Alternativamente, esta reacción se puede efectuar usando un procedimiento en fase de vapor, en el que el reactor se llena con un catalizador de fluoración (sólido) en fase de vapor. Se pueden usar en este procedimiento cualesquiera catalizadores de fluoración conocidos en la técnica. De particular utilidad, aunque no limitativos para la invención, son catalizadores en fase de vapor en los que SbCl_5 está impregnado sobre carbono, y en los que SbCl_5 está impregnado sobre Al_2O_3 .

En una realización no limitativa, el catalizador es un haluro de antimonio. El haluro de antimonio debe estar disponible principalmente en el estado pentavalente para que permanezca activo. Este estado se degrada gradualmente hasta el estado trivalente a medida que avanza una reacción de intercambio de halógeno continua. Se pensaba previamente que la adición de un agente oxidante fuerte, tal como cloro elemental, era necesaria para que el catalizador permaneciera activo. En el intercambio de halógeno, existe un complejo formado entre el HF y el antimonio pentavalente (Sb^{+V}); este complejo interactúa a su vez con el enlace C-Cl del resto orgánico, dando como resultado un enlace orgánico C-F (más favorecido termodinámicamente) y un complejo $\text{Sb}^{+V}\text{-HCl}$; el HCl se desacopla rápidamente del complejo, formando un subproducto gaseoso. El Sb^{+V} permanece disponible para formar otro complejo $\text{Sb}^{+V}\text{-HF}$ activo en aproximadamente 97% de estas interacciones, pero en aproximadamente 3% de estas interacciones, se degrada hasta el estado Sb^{+III} , que no se complejará o será catalíticamente activo. La presente invención ilustra que la presencia del catalizador de Sb^{+V} promueve la reacción, pero el catalizador no se degrada hasta la forma Sb^{+III} inactiva, si la alimentación tiene una pureza suficiente para no contener materiales que sufran el mecanismo de la reacción de intercambio de halógeno.

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

Basándose en la estequiometría de reacción, la relación molar requerida de HF a HCFO-1233xf es al menos igual al número de dobles enlaces en la materia prima orgánica y preferiblemente está presente en exceso. En la realización preferida, 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 reaccionará con y desactivará el catalizador. Por lo tanto, se prefiere HF sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se entiende que el HF contiene menos de aproximadamente 0,03% en peso de agua y preferiblemente contiene menos de aproximadamente 0,01% en peso de agua. Sin embargo, un experto normal en la técnica apreciará que la presencia de agua en el catalizador se puede compensar al incrementar la cantidad de catalizador usada. Un HF adecuado para el uso en la reacción se puede adquirir de Honeywell International Inc. de Morristown, N.J.

El HCFC-244bb resultante, así como el HF, se puede recuperar de la mezcla de reacción a través de cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica tal como neutralización y destilación. El HCFC-244bb se puede usar en forma pura, en una forma parcialmente pura o en una forma impura con todo el efluente procedente de la etapa de producción de HCFC-244bb como un producto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno HFO-1234yf.

Para producir HFO-1234yf, el HCFC-244bb se introduce en el reactor como parte del efluente del reactor procedente de la etapa precedente. El HCFC-244bb se puede alimentar opcionalmente con un diluyente de gas inerte tal como nitrógeno, argón, o similares. En una realización preferida, aunque no limitativa, el HCFC-244bb se prevaporiza o precalienta antes de introducirse en el reactor. Alternativamente, el HCFC-244bb se vaporiza dentro del reactor. Temperaturas de reacción útiles pueden variar de aproximadamente 100°C a aproximadamente 700°C. Temperaturas preferidas pueden variar de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C y temperaturas más preferidas pueden variar de aproximadamente 200°C a aproximadamente 550°C. La reacción se puede efectuar a presión atmosférica, presión superatmosférica o bajo vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 0,67 kPa (5 torr; 0,0966 psig) a aproximadamente 101 kPa (760 torr; 14,69 psig). El tiempo de contacto del HCFC-244bb con el catalizador puede variar de aproximadamente 0,5 segundos a aproximadamente 120 segundos, sin embargo, se pueden usar tiempos más largos o más cortos.

La conversión de HCFC-244bb en HFO-1234yf es al menos aproximadamente 10%, más preferiblemente al menos aproximadamente 20% y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 30%. Preferiblemente, en estas realizaciones, la selectividad hacia HFO-1234yf es al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente 85% y más preferiblemente al menos aproximadamente 95%.

En la realización preferida, el flujo del procedimiento es en la dirección descendente o ascendente a través de un lecho del catalizador. También puede ser beneficioso regenerar periódicamente el catalizador después de un uso prolongado mientras está en el reactor. La regeneración del catalizador se puede llevar a cabo por cualquier medio conocido en la técnica tal como usar un agente oxidante tal como O_2 o cloro. Por ejemplo, al hacer pasar aire o aire diluido con nitrógeno sobre el catalizador a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 400°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C, durante de aproximadamente 0,5 horas a aproximadamente 3 días, dependiendo del tamaño del reactor.

En general, el efluente de la etapa de reacción de deshidrohalogenación, incluyendo cualesquiera efluentes intermedios que puedan estar presentes en disposiciones multifásicas de reactores, se puede procesar para conseguir grados de separación deseados y/u otro procesamiento. Por ejemplo, en realizaciones en la que el efluente del reactor comprende HFO-1234yf, generalmente el efluente también incluirá HCl y HCFC-244bb sin reaccionar. Alguna porción o sustancialmente la totalidad de estos componentes del producto de reacción se puede recuperar de la mezcla de reacción a través de cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica, tal como absorción, neutralización y destilación. Se espera que el HCFC-244bb sin reaccionar se pueda reciclar, completamente o parcialmente, para mejorar el rendimiento global del $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFO-1234yf) deseado. Opcionalmente, pero preferiblemente, el cloruro de hidrógeno se recupera a continuación del resultado de la reacción de deshidrocloración. La recuperación de cloruro de hidrógeno se efectúa mediante destilación convencional en la que se retira del destilado.

Alternativamente, el HCl se puede recuperar o retirar usando lavadores de agua o cáusticos. Cuando se usa un extractor de agua, el HCl se retira como una solución acuosa. Cuando se usa una solución cáustica, el HCl se retira del sistema como una sal de cloruro en solución acuosa.

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, un metal neutro (o en estado de oxidación cero) o una aleación metálica, o carbono activado en masa o en forma soportada. Cuando se usan catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos, preferiblemente se usan haluros, óxidos de metales mono-, bi- y trivalentes y sus mezclas/combinaciones, y más preferiblemente haluros de metales mono- y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Metales constituyentes incluyen, pero no se limitan a, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Halógenos constituyentes incluyen, pero no se limitan a, F^- , Cl^- , Br^- e I^- . Ejemplos de haluros de metales mono- o bivalentes útiles incluyen, pero no se limitan a, LiF, NaF, KF, CsF, MgF_2 , CaF_2 , LiCl, NaCl, KCl y CsCl. Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente los que emplean HF, F_2 , HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 , HI e I_2 como la fuente de halogenación.

Cuando se usan metales neutros, es decir cerivalentes, se usan aleaciones metálicas y sus mezclas. Metales útiles incluyen, pero no se limitan a, Pd, Pt, Rh, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Cr, Mn y combinaciones de los precedentes 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.

En una realización alternativa de la invención, la deshidrohalogenación de HCFC-244bb también se puede llevar a cabo al hacerlo reaccionar con una solución cáustica fuerte que incluye, pero no se limita a, KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaO a una temperatura elevada. En este caso, la concentración de la solución cáustica es de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 52% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 50% en peso y lo más preferiblemente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 45% en peso. La relación molar de solución cáustica a HCFC-244bb varía preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 2:1; más preferiblemente de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1,5:1 y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,2:1 a aproximadamente 1,4:1. La reacción se puede efectuar a una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, más preferiblemente de aproximadamente 30°C a aproximadamente 90°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 40°C a aproximadamente 80°C. Como anteriormente, la reacción se puede efectuar a presión atmosférica, presión superatmosférica o bajo vacío. La presión de vacío puede ser de aproximadamente 0,67 Pa (5 torr; 0,0966 psig) a aproximadamente 101 kPa (760 torr; 14,69 psig). Además, se puede usar un catalizador de transferencia de disolvente o fase tal como Aliquat 336 para ayudar a disolver los compuestos orgánicos en la solución cáustica. Esta etapa opcional se puede efectuar usando disolventes que son muy conocidos en la técnica para dicho propósito. Posteriormente, el HFO-1234yf se puede recuperar de la mezcla de productos de reacción comprendida por materias primas sin reaccionar y subproductos por cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante extracción y preferiblemente destilación. La mezcla de HFO-1234yf y cualesquiera subproductos se hace pasar a través de una columna de destilación. Por ejemplo, la destilación se puede efectuar preferiblemente en una columna de destilación estándar a presión atmosférica, presión superatmosférica o a vacío. Preferiblemente, la presión es menor de aproximadamente 2.169,8 kPa (300 psig), preferiblemente menor de aproximadamente 1.480,3 kPa (200 psig) y lo más preferiblemente menor de 1.135,5 kPa (150 psig). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de trabajo de destilación. Preferiblemente, en realizaciones de deshidrocloración tales como las descritas en esta sección, la conversión de HCFC-244bb es al menos aproximadamente 60%, más preferiblemente al menos aproximadamente 75% y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 90%. Preferiblemente, en tales realizaciones, la selectividad hacia HFO-1234yf es al menos aproximadamente 70%, más preferiblemente al menos aproximadamente 85% y más preferiblemente al menos aproximadamente 94%.

En una realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento en varias etapas en el que el procedimiento descrito anteriormente para producir HCFC-244bb está precedido inmediatamente por una etapa de procedimiento anterior para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) mediante la fluoración en fase de vapor de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db) con fluoruro de hidrógeno para producir una corriente que comprende fluoruro de hidrógeno y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Basándose en lo precedente, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende

- 5 (i) hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración en ausencia de un agente oxidante para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, y a continuación
- (ii) deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bajo condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

En realizaciones adicionales, la invención también proporciona un procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende

- 10 a) fluorar 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y una o más impurezas orgánicas;
- b) separar el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de las impurezas orgánicas para formar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro;
- 15 b) hacer reaccionar el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en ausencia de un agente oxidante para producir una composición que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano; y a continuación
- c) deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bajo condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

Los siguientes ejemplos no limitativos sirven para ilustrar la invención.

20 Ejemplos

Ejemplo 1

Se efectúa una fluoración en fase líquida continua del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + HF → 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), usando $SbCl_5$ fluorado como catalizador de fluoración.

- 25 Antes de la reacción, la materia prima 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) [que previamente se había preparado mediante una reacción de hidrofluoración en fase de vapor a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa)] se destila en una columna de destilación multifásica bajo presión hasta una pureza por encima de 99%.

- Se añaden 2.230 gramos de cloruros de antimonio mixtos (5 moles de $SbCl_5$ por 1 mol de $SbCl_3$) a 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 de relleno de 5 cm (2 pulgadas) de DI (diámetro interno) con un condensador cuya función es devolver al reactor el catalizador arrastrado, algo del HF sin reaccionar y algo del HCFO-1233xf sin reaccionar cuando el sistema está funcionando en un modo de reacción continuo. El reactor tiene 7 cm (2,75 pulgadas) de DI x 91 cm (36 pulgadas) de L (longitud) y no está equipado con mezclador/agitador. El reactor se calienta hasta aproximadamente 85°C - 87°C. A continuación, el catalizador se activa mediante la adición de aproximadamente 700 gramos de HF. El HCl generado por la fluoración del catalizador eleva la presión del sistema de reacción hasta aproximadamente 790,8 kPa (100 psig), donde se controla. Se inicia entonces la alimentación continua de HF gaseoso. Se burbujea en el catalizador líquido a través de un tubo sumergido a una velocidad de 0,5 kg (1,1 libras)/h y, cuando se han añadido 0,45 kg (1,0 libras) de HF, también se inicia la alimentación del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno purificado, a través del mismo tubo sumergido. El HCFO-1233xf purificado se alimenta continuamente a velocidades de aproximadamente 0,45 kg (1,0 libra)/h. La relación molar de HF a 1233xf es 7,1:1. La temperatura de reacción se mantiene a 85°C - 87°C y la presión se mantiene a 790,8 kPa (100 psig). El producto de la reacción, principalmente HCFC-244bb, sale del separador de catalizador, junto con algo de exceso de HF como azeótropo. El experimento se hace funcionar continuamente durante 120 horas. La conversión media de HCFO-1233xf para el ensayo es > 99% y la selectividad hacia 244bb alcanza 98%. A lo largo de este ensayo, no se añade cloro después de la sexta hora – en ensayos previos (véase el Ejemplo comparativo)
- 45 había sido necesario realizar una adición discontinua de cloro cada tres a cuatro horas.

Ejemplo comparativo

- Antes de trabajar en el mismo equipo, bajo las mismas condiciones de trabajo, pero usando como alimentación de materia prima un suministro de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) que se había preparado de forma similar, pero no destilado o purificado de otro modo, y que contenía impurezas orgánicas [principalmente 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232)] > 3%, se requirió la adición de pequeñas cantidades de cloro (típicamente 20-30 gramos para cada 3-4 horas de trabajo); debido a que esta reacción implica mecanismos tanto de reacción de intercambio de halógeno como de reacción de adición de fluoruro de hidrógeno. En ausencia de estas adiciones, la actividad del catalizador se degradaría gradualmente, de modo que la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

(HCFO-1233xf) en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) disminuiría gradualmente y finalmente cesaría completamente.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo ilustra la reacción de fluoración continua en fase de 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 Cr₂O₃ fluorado.

10 Para estudiar la reacción, se usó un sistema de reacción de fluoración continuo en fase de vapor que consistía en sistemas de alimentación de N₂, HF y compuestos orgánicos, un vaporizador para las alimentaciones, un recalentador, un reactor de Monel de 10 cm (4 pulgadas) de DI, un lavador de ácidos, un secador y un sistema de recogida de productos. El reactor se cargó con 9415,2 gramos de catalizador de Cr₂O₃ precalentado que corresponden a aproximadamente 6,5 litros de catalizador. A continuación, el reactor se calentó hasta una temperatura de reacción de aproximadamente 235°C, pasando sobre el catalizador una purga de N₂ después de que el reactor se haya instalado en un baño de arena de temperatura constante. El reactor estaba a aproximadamente 122 kPa (3 psig) de presión. Se introdujo en el reactor una alimentación de HF (a través del vaporizador y el recalentador) como una alimentación simultánea con el N₂ durante 15 minutos cuando se detuvo el flujo de N₂. El caudal de HF se ajustó hasta 0,64 kg (1,4 libra)/h y a continuación se inició la alimentación de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) al reactor (a través del vaporizador y el recalentador). La velocidad de alimentación de TCP se mantuvo estable a aproximadamente 0,36 kg (0,8 libras)/h y la alimentación de HF se mantuvo estable a 0,64 kg (1,4 libras)/h para una relación molar de HF a TCP de aproximadamente 15 a 1. Una vez comenzaba la reacción, la temperatura del lecho de catalizador ascendía hasta un intervalo de 250 - 260°C. Se calculó que el tiempo de contacto a 250 - 260°C, 122 kPa (3 psig) y las velocidades de alimentación anteriores era de aproximadamente 16 s. La composición media del material que se recogía a lo largo de 500 horas de tiempo en marcha era aproximadamente 97,2% de área de CG de HCFO-1233xf, 1,6% de área de CG de 244bb, 0,6% de área de CG de HFC-245cb, 0,4% de área de CG de 1232xf, 0,1% de área de CG de HCFC-1223xd y 0,08% de área de CG de HCFO-1231xf, y 0,02% de área de CG de otros. Después de 500 horas, empezaba a aparecer un producto intermedio subfluorado, 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), a medida que la selectividad hacia HCFO-1233xf disminuía cuando el catalizador empezaba a perder actividad. Cuando la selectividad hacia HCFO-1233xf disminuía hasta aproximadamente 83% después de 650 horas de tiempo en marcha, la reacción se detenía debido a la pérdida de actividad del catalizador. La conversión de TCP permanecía en > 99% a lo largo del ensayo.

30 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la reacción de deshidrocloración continua en fase de vapor de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) → 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf) + HCl. El catalizador de deshidrocloración para el experimento era CsCl al 10% en peso/MgF₂ al 90% en peso.

35 La conversión de HCFC-244bb en HFO-1234yf se realizó usando un reactor de Monel (DI 5 cm (2 pulgadas), longitud 81 cm (32 pulgadas)) equipado con un precalentador de Monel (DI 2,54 cm (1 pulgada), longitud 81 cm (32 pulgadas)) que se cargó con malla de níquel para mejorar la transferencia térmica. El reactor se cargó con 2,0 l de catalizador de deshidrocloración de CsCl al 10% en peso/MgF₂ al 90% en peso en forma de pellas. La malla de níquel se puso en la parte superior y en el fondo del reactor para soportar el catalizador. Se insertó un termopar de múltiples puntas en el centro del reactor. El catalizador se pretrató en un flujo de N₂ seco durante 6 horas a la temperatura de 480°C. A continuación, la alimentación con la composición 95% CG de 244bb/3,1% CG de 1233xf/0,35% CG de 245cb se introdujo en el reactor a la velocidad de 0,45 kg (1,0 libras)/h. La alimentación se vaporizó antes de introducirse en el precalentador del reactor. Las colas de la columna de destilación se descargaron y se reciclaron al reactor. La velocidad de alimentación se mantuvo constante a 0,45 kg (1,0 libras)/h y tanto la temperatura como la presión se variaron. El gradiente de temperatura a lo largo del reactor nunca superaba 3-5°C. La productividad del catalizador se estimó en 1,36 - 2,72 kg (3 - 6 libras)/h/pie³. La productividad más alta se observaba a 470°C y 411,6 kPa (45 psig), y la productividad más baja se observaba a 480°C y 122 kPa (3 psig) de presión. Los productos de reacción se alimentaron al lavador cáustico para retirar el subproducto HCl. A continuación, la corriente de producto se hizo pasar a través de una columna cargada con desecante para retirar la humedad residual. Se usó un compresor sin aceite para alimentar producto en bruto a la columna de destilación que se mantenía a una presión de 308-412 kPa (30-45 psig). La destilación se realizó de un modo continuo y la velocidad de extracción era igual a la velocidad de producción de HFO-1234yf en el reactor. La pureza del 1234yf destilado era 99,9% de CG+. El análisis por CG del destilado muestra la presencia de impurezas ligeras con un nivel de ppm de impurezas pesadas.

480°C a 122 kPa (3 psig) - conversión de 244bb ~30%, Selectividad hacia 1234yf ~97%

55 480°C a 239 kPa (20 psig) - conversión de 244bb ~47%, Selectividad hacia 1234yf ~96%

470°C a 239 kPa (20 psig) - conversión de 244bb ~36%, Selectividad hacia 1234yf ~97%

470°C a 411,6 kPa (45 psig) - conversión de 244bb ~53%, Selectividad hacia 1234yf ~96%

460°C a 411,6 kPa (45 psig) - conversión de 244bb ~38%, Selectividad hacia 1234yf ~98%

ES 2 556 459 T3

Datos de la reacción. Condiciones: Alimentación 95% CG de 244bb/3,1% CG de 1233xf/0,35% de CG 245cb; 2,0 l de catalizador de CsCl al 10% en peso/MgF₂ al 90% en peso; velocidad de alimentación 0,45 kg (1,0 libras)/h.

Tiempo en marcha (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad hacia 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
0,25	93,30	82,42	484,30	122 (3,00)
0,80	67,61	90,38	489,00	128 (3,90)
1,43	47,78	94,14	479,80	125 (3,50)
2,27	31,98	97,34	479,80	125 (3,40)
3,32	29,36	97,70	478,80	128 (3,80)
4,32	26,24	97,56	478,70	121 (2,80)
5,23	28,45	97,88	480,30	121 (2,90)
6,20	30,53	98,01	480,30	123 (3,20)
6,80	30,91	98,13	478,40	124 (3,30)
7,37	28,36	97,88	478,80	121 (2,90)
7,93	29,01	97,84	479,30	123 (3,10)
8,48	29,95	97,91	478,30	124 (3,30)
9,05	26,61	96,76	479,60	120 (2,70)
9,62	27,98	96,12	476,80	121 (2,90)
10,20	28,84	96,66	480,20	122 (3,00)
10,70	29,70	97,16	480,50	123 (3,10)
11,22	29,30	97,62	480,30	124 (3,30)
11,72	30,47	97,65	480,70	124 (3,30)
12,25	29,57	97,59	480,30	124 (3,30)
12,75	29,83	97,92	480,00	125 (3,50)
13,27	30,10	98,23	479,60	121 (2,80)
13,78	28,73	97,02	480,10	121 (2,80)
14,28	29,54	97,31	480,80	121 (2,90)
14,80	29,95	98,05	479,80	121 (2,90)
15,30	29,71	97,98	480,60	122 (3,00)

ES 2 556 459 T3

Tiempo en marcha (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad hacia 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
15,80	30,50	98,14	480,80	121 (2,90)
16,32	30,68	97,96	481,50	123 (3,10)
16,83	32,21	97,79	482,50	123 (3,10)
17,35	30,37	97,68	478,00	123 (3,20)
17,85	27,67	97,18	479,20	124 (3,30)
18,40	28,06	96,50	477,50	123 (3,20)
18,95	27,84	96,58	478,20	125 (3,40)
19,50	28,85	96,66	482,30	125 (3,40)
20,18	32,52	97,55	480,00	125 (3,40)
20,87	29,15	97,47	480,10	123 (3,20)
22,90	64,16	97,20	478,90	221 (17,40)
23,65	47,32	96,23	477,80	222 (17,50)
24,32	47,80	96,81	478,60	219 (17,00)
25,00	47,45	96,83	479,40	218 (16,90)
26,02	47,10	96,84	479,50	229 (18,50)
26,78	46,99	97,34	478,60	239 (20,00)
27,38	48,61	97,45	478,80	239 (20,00)
28,22	47,00	97,41	477,80	239 (20,00)
28,93	48,53	96,40	480,00	239 (20,00)
29,63	46,61	96,10	477,70	239 (20,00)
30,23	49,28	96,14	480,80	239 (20,00)
30,83	44,30	96,11	477,70	239 (20,00)
31,45	48,53	96,18	479,50	239 (20,00)
32,05	45,03	97,45	477,70	239 (20,00)
32,72	48,94	97,09	480,10	239 (20,00)
33,30	45,10	96,24	478,00	239 (20,00)

ES 2 556 459 T3

Tiempo en marcha (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad hacia 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
33,83	46,72	96,25	479,70	239 (20,00)
34,37	49,04	96,21	479,30	239 (20,00)
34,90	46,86	96,34	477,80	239 (20,00)
35,42	41,57	97,52	474,60	239 (20,00)
35,95	38,83	97,44	469,40	239 (20,00)
36,48	31,20	97,45	468,40	239 (20,00)
37,02	34,86	96,45	470,10	239 (20,00)
37,55	35,41	96,44	470,20	239 (20,00)
38,07	37,17	97,71	469,90	239 (20,00)
38,63	36,72	97,31	471,10	239 (20,00)
39,15	36,66	97,68	470,00	239 (20,00)
39,67	37,41	97,85	470,80	239 (20,00)
40,20	36,43	97,86	469,40	239 (20,00)
40,73	36,10	97,98	469,20	239 (20,00)
41,27	35,34	97,97	470,50	239 (20,00)
42,05	37,63	96,08	472,00	239 (20,00)
42,57	38,60	97,20	470,30	239 (20,00)
43,12	57,72	96,75	469,60	412 (45,00)
43,65	53,72	95,42	467,10	412 (45,00)
44,17	51,28	94,83	468,70	412 (45,00)
44,68	51,60	96,39	467,50	412 (45,00)
45,20	52,52	96,36	469,80	412 (45,00)
45,72	53,43	96,65	468,90	412 (45,00)
46,77	51,14	95,44	468,50	412 (45,00)
48,15	53,38	97,23	470,70	412 (45,00)
49,32	54,53	97,21	470,90	412 (45,00)

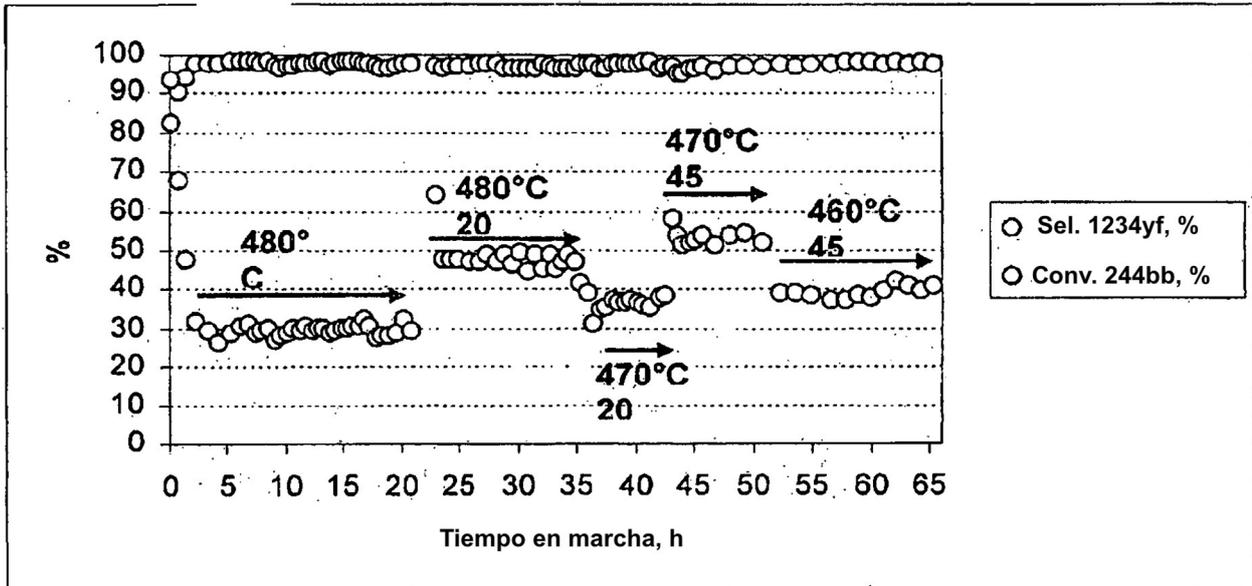
ES 2 556 459 T3

Tiempo en marcha (h)	Conversión de 244bb (%)	Selectividad hacia 1234yf (%)	Temperatura (°C)	Presión kPa (psig)
50,88	51,94	97,21	469,40	412 (45,00)
52,35	39,24	97,70	459,60	412 (45,00)
53,75	39,15	97,19	459,30	412 (45,00)
55,03	38,45	97,63	458,30	412 (45,00)
56,57	37,19	97,61	457,50	412 (45,00)
57,85	37,44	97,88	458,90	412 (45,00)
58,93	38,18	97,91	458,80	412 (45,00)
59,98	37,98	98,04	460,10	412 (45,00)
61,05	39,77	97,43	463,00	412 (45,00)
62,10	42,11	97,92	462,20	412 (45,00)
63,20	41,11	97,74	459,10	412 (45,00)
64,27	39,64	98,05	460,60	412(45,00)
65,32	40,98	97,70	461,40	412 (45,00)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que comprende hacer reaccionar una alimentación que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno y un catalizador de fluoración en ausencia de un agente oxidante; en el que dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno comprende al menos 99% de la porción orgánica de la composición.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se produce mediante un procedimiento que comprende fluorar 1,1,2,3-tetracloropropano y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano y separar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de una corriente intermedia.
- 10 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la corriente intermedia comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y una o más impurezas de la reacción.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que al menos una impureza es 2,3-dicloro-3,3-difluoropropano.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación molar de fluoruro de hidrógeno a dicho 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que se alimenta a la reacción varía de al menos 1:1 a 50:1.
- 15 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de fluoración es un catalizador en fase líquida seleccionado del grupo que consiste en 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, SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_5 , SnCl_4 , TaCl_5 , TiCl_4 , NbCl_5 , MoCl_6 , FeCl_3 , CrF_3 , Cr_2O_3 , una especie fluorada de SbCl_5 , una especie fluorada de SbCl_3 , una especie fluorada de SnCl_4 , una especie fluorada de TaCl_5 , una especie fluorada de TiCl_4 , una especie fluorada de NbCl_5 , una especie fluorada de MoCl_6 , una especie fluorada de FeCl_3 , una especie fluorada de Cr_2O_3 y combinaciones de los mismos.
- 20 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de fluoración es un catalizador en fase de vapor seleccionado del grupo que consiste en SbCl_5 impregnado sobre carbono, SbCl_5 impregnado sobre Al_2O_3 y combinaciones de los mismos.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se efectúa a una temperatura de 30°C a 200°C.
- 25 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción se efectúa a una presión de 34 kPa (5 psia) a 1.379 kPa (200 psia).
10. Un procedimiento para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropano que comprende:
- (i) producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano según la reivindicación 1; y
- 30 (ii) deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bajo condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropano.
11. Un procedimiento para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropano que comprende
- (i) fluorar 1,1,2,3-tetracloropropano y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir una corriente intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y una o más impurezas;
- 35 (ii) separar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de una corriente intermedia para formar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno sustancialmente puro;
- (iii) producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano según la reivindicación 1; y
- (iv) deshidrohalogenar el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano bajo condiciones eficaces para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropano.

FIGURA 1



Condiciones: Alimentación 95% CG de 244bb/3,1% CG de 1233xf/0,35% CG de 245cb;
 2,0 l de catalizador de CsCl al 10% en peso/MgF₂ al 90% en peso; velocidad de alimentación 0,45 kg (1,0 libras).