

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 201**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/US2014/023000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164611**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14778098 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2970057**

54 Título: **Un método de mitigar la formación de HCF-245cb durante la hidrofluoración de HCFO-1233xf en HCFC-244bb**

30 Prioridad:

12.03.2013 US 201361777549 P

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

15.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, HAIYOU;
MERKEL, DANIEL C.;
TUNG, HSUEH SUNG y
KOPKALLI, HALUK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 709 201 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

Un método de mitigar la formación de HCF-245cb durante la hidrofluoración de HCFO-1233xf en HCFC-244bb

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la fabricación de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), y más particularmente a un procedimiento mejorado para la producción de HCFC-244bb a partir de la reacción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y fluoruro de hidrógeno en un recipiente de reacción en fase líquida en presencia de un catalizador de hidrofluoración en fase líquida. El HCFC-244bb es un compuesto intermedio en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que es una molécula con bajo potencial de calentamiento global.

10 Antecedentes de la invención

Se sabe ahora que las hidrofluoroolefinas (HFOs), tales como los tetrafluoropropenos (incluido 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf)) son refrigerantes efectivos, medios de transferencia de calor, propelentes, agentes formadores de espuma, agentes de expansión, dieléctricos gaseosos, soportes esterilizantes, medios de polimerización, fluidos de separación de partículas, fluidos de soporte, agentes abrasivos de pulido, agentes de secado por desplazamiento y fluidos de trabajo de ciclo de potencia. A diferencia de los clorofluorocarbonos (CFCs) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), que dañan potencialmente la capa de ozono de la Tierra, los HFOs no contienen cloro y, por lo tanto, no representan un peligro para la capa de ozono. Se ha demostrado que HFO-1234yf es un compuesto de bajo calentamiento global con baja toxicidad y, por lo tanto, puede cumplir con los requisitos cada vez más estrictos para refrigerantes en la climatización móvil. Se ha encontrado que es un refrigerante eficaz, medio de transferencia de calor, propelente, agente de formación de espuma, agente de soplado, dieléctrico gaseoso, soporte esterilizante, medio de polimerización, fluido de separación de partículas, fluido de soporte, agente abrasivo de pulido, agente de secado por desplazamiento y fluido de trabajo de ciclo de potencia. Por consiguiente, las composiciones que contienen HFO-1234yf se encuentran entre los materiales que se están desarrollando para su uso en muchas de las aplicaciones mencionadas anteriormente. Por lo tanto, hay una necesidad de nuevos procedimientos de fabricación para la producción de tetrafluoropropenos y, en particular, 2,3,3,3- tetrafluoropropeno.

Se conocen varios métodos de preparación de HFOs. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.900.874 (Ihara et al.) describe un método para fabricar olefinas que contienen flúor al poner en contacto gas hidrógeno con alcoholes fluorados. Aunque esto parece ser un procedimiento de rendimiento relativamente alto, la manipulación a escala comercial de gas hidrógeno a alta temperatura es peligrosa. Además, el costo de la producción comercial de gas hidrógeno, tal como la construcción de una planta de hidrógeno in situ, es económicamente costosa.

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

El documento US 20090312585 describe un procedimiento para fabricar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, poniendo en contacto 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador, con lo cual Cl_2 es alimentado por tandas cada 4 horas a lo largo del proceso en caso necesario para mantener activo al catalizador.

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

Un procedimiento de fabricación para HFO-1234yf, tal como se describe en el documento US 8.058.486, utiliza 45 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa) como materia prima de partida. El procedimiento consiste en las siguientes tres etapas: 1) HCO-1230xa + HF -> 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) + HCl en un reactor en fase de vapor cargado con un catalizador de hidrofluoración sólido tal como cromia fluorada, 2) HCFO-1233xf + HF -> 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) en un reactor en fase líquida cargado con un catalizador de hidrofluoración líquido tal como SbCl_5 fluorado y 3) HCFC-244bb -> HFO-1234yf en un reactor en fase de vapor. Un problema con el que se topa en la operación de la Etapa 2 es la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb), que puede provocar una pérdida significativa de rendimiento a largo plazo. Por lo tanto, hay una necesidad de medios por los cuales se pueda reducir la formación de HFC-245cb.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), que comprende hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con fluoruro de hidrógeno, en un recipiente de reacción en fase líquida en presencia de un catalizador de hidrofluoración en fase líquida. La invención proporciona un procedimiento mejorado para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), en el que la conversión de HCFO-1233xf se mantiene a más del 80%, al tiempo que minimiza la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. En otra realización, la conversión de HCFO-1233xf es mayor que aproximadamente el 90%, y en otra realización, mayor que aproximadamente el 95%. Esta conversión mejorada se efectúa mediante la adición periódica de catalizador de hidrofluoración nuevo en pequeños incrementos. La adición de catalizador de hidrofluoración reciente se produce de forma continua o periódica.

Más específicamente, el presente procedimiento se refiere a un método para minimizar la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en una reacción en fase líquida de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y HF en la presencia de un catalizador de hidrofluoración, que comprende:

- (a) hacer reaccionar HF con una cantidad suficiente de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador de hidrofluoración en condiciones efectivas para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, estando el catalizador de hidrofluoración presente en cantidades suficientes para catalizar dicha reacción, en donde el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se forma con una conversión del 80% o más y en donde la selectividad del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano es del 20% o menos; y
- (b) mantener el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano formado tanto con una conversión del 80% o más como con una selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano del 20% o menos añadiendo dicho catalizador de hidrofluoración de forma continua o periódica en cantidades incrementales.

Por ejemplo, en una realización, la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano se minimiza (a) al hacer reaccionar HF con una cantidad suficiente de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador de hidrofluoración para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, estando presente el catalizador de hidrofluoración en cantidades suficientes para catalizar dicha reacción, en donde el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se forma con una conversión del 80% o más y en donde la selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano es 20% o menor; y (b) mantener el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que se forma con una conversión del 80% o más y una selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano del 20% o menos, añadiendo dicho catalizador de hidrofluoración periódicamente en una cantidad que oscila entre 0,5% y 10% en peso del peso total del catalizador y HF en el reactor. En una realización, la adición del catalizador de hidrofluoración es periódica, tal como se describe en esta memoria, mientras que en otra realización, la adición del catalizador de hidrofluoración es continua.

Sin embargo, hay una cantidad máxima de catalizador que podría añadirse. La cantidad máxima añadida es del 98% en peso con respecto al peso total de HF y catalizador.

Breve descripción de los dibujos

La siguiente figura es un ejemplo de los resultados del procedimiento cuando se realiza de acuerdo con la descripción de esta memoria. La presente invención no debe interpretarse como limitada por la figura.

La Figura 1 representa la conversión de 1233xf y la selectividad de 244bb y la selectividad de 245cb a lo largo del tiempo a partir de la adición periódica de catalizador de SbCl_5 en la reacción de fluoración en fase líquida de $1233\text{xf} + \text{HF} \rightarrow 244\text{b}$. La línea oscura en las figuras representa la selectividad de 244bb, mientras que la línea clara superior representa la conversión a 1233xf y la línea de abajo representa la selectividad de 245cb.

Descripción detallada de la invención

La descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son solo a modo de ejemplo y explicativas y no son restrictivas de la invención según se define en las reivindicaciones adjuntas. Otras características y beneficios de una o más de las realizaciones resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

Tal como se utiliza en esta memoria, los términos y expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos están destinados a cubrir una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no expresamente enumerados o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo

contrario, "o" se refiere a un inclusivo o no a un exclusivo o. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por una cualquiera de las siguientes: A es verdadera (o está presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente) , y tanto A como B son verdaderas (o están presentes).

5 Además, el uso de "un" o "una" se emplea para describir elementos y componentes descritos en esta memoria. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general del alcance de la invención. Esta descripción debe leerse para incluir a uno o al menos uno, y el singular también incluye el plural, a menos que sea obvio que significa lo contrario.

10 A menos que se defina lo contrario, todos los términos y expresiones técnicos y científicos utilizados en esta memoria tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta memoria se pueden utilizar en la práctica o el ensayo de realizaciones de la presente invención, métodos y materiales adecuados se describen a continuación. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes y otras referencias mencionadas en esta memoria se incorporan como referencia en su totalidad, a menos que se cite un pasaje en particular. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

15 Cuando se da una cantidad, concentración u otro valor o parámetro como un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y/o valores preferibles inferiores, debe entenderse que se describen específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se describen por separado. En los casos en los que se enumera un intervalo de valores numéricos en esta memoria, a menos que se establezca de otro modo, se pretende que el intervalo incluya sus puntos finales, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo.

El término "deshidroclorar", "deshidrocloración" o "deshidroclorado", tal como se utiliza en esta memoria, significa un proceso durante el cual se separan hidrógeno y cloro en carbonos adyacentes en una molécula.

25 El término "alquilo", tal como se utiliza en esta memoria, solo o en combinación, incluye grupos alquilo cíclicos o acíclicos y de cadena lineal o ramificada, tales como, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, o los diferentes isómeros de los mismos. Incluye, por ejemplo, grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que contienen de 1 a 6 átomos de carbono y grupos alquilo cíclicos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono del anillo y hasta un total de 10 átomos de carbono.

30 El término "hidrofluoroolefina", tal como se utiliza en esta memoria, significa una molécula que contiene hidrógeno, carbono, flúor y al menos un doble enlace carbono-carbono,

Tal como se utiliza en esta memoria, las expresiones "catalizador de fluoración" y "catalizador de hidrofluoración" son sinónimas y se utilizan indistintamente.

35 La expresión "en pequeños incrementos", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a la cantidad de catalizador de hidrofluoración que se añade al reactor para mantener tanto la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y la selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano al nivel deseado.

40 Por la expresión "nivel deseado" se quiere dar a entender que la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se encuentra en un nivel objetivo específico que varía de aproximadamente 80% a aproximadamente 100% de conversión y que la selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano varía de aproximadamente 20% a aproximadamente 0%.

El término "periódicamente", o periódico o sinónimo del mismo, cuando se refiere a la adición de catalizador de hidrofluoración tal como se utiliza en esta memoria, designa que el catalizador de hidrofluoración se añade cada vez al reactor cuando la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano cae por debajo del nivel deseado.

45 El término "continuamente" o "continuo", o sinónimo del mismo, cuando se refiere a la adición de catalizador de hidrofluoración, indica que el catalizador de hidrofluoración se añade constantemente en pequeños incrementos, obviamente más pequeños que cuando la adición es periódica. La velocidad de adición a la que se añade el catalizador de hidrofluoración se describe en esta memoria.

50 El presente procedimiento es una etapa intermedia en la preparación de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Se refiere a la hidrofluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. La

producción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), en el presente procedimiento, requiere la reacción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con fluoruro de hidrógeno en un recipiente de reacción en fase líquida y un catalizador de hidrofluoración en fase líquida para producir así HCFC-244bb. La reacción se lleva a cabo en un modo discontinuo o continuo.

5 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, HCFO-1233xf se convierte en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). En una realización, esta etapa puede realizarse en la fase líquida en un reactor de fase líquida. En la invención se puede utilizar cualquier reactor adecuado para una reacción de hidrofluoración. El reactor está construido de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos de HF, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel y recipientes revestidos con fluoropolímeros. Reactores de hidrofluoración en fase líquida de este tipo
10 son bien conocidos en la técnica.

En la invención se puede utilizar cualquier catalizador de fluoración en fase líquida sustancialmente puro. Por sustancialmente puro, designa que el catalizador contiene un mínimo de impurezas. En una realización, es mayor que 90% puro; en otra realización, es mayor que 95% puro; mientras que en otra realización, es mayor que 98% puro. Una lista no exhaustiva de catalizadores de fluoración en fase líquida incluye ácidos de Lewis, tales como
15 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 haluro de antimonio, haluro de estaño, haluro de tántalo, haluro de titanio, haluro de niobio, haluro de molibdeno, haluro de hierro, haluro de cromo fluorado, óxido de cromo fluorado o combinaciones de los mismos. Ejemplos específicos, no exclusivos de catalizadores de fluoración en fase líquida son $SbCl_5$, $SbCl_3$, SbF_5 , $SnCl_4$,
20 $TaCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $MoCl_6$, $FeCl_3$, 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 $FeCl_3$, o combinaciones de los mismos. En otra realización, el catalizador de fluoración es pentacloruro de antimonio.

Estos catalizadores pueden regenerarse fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si se desactivan. Un
25 método adecuado para regenerar el catalizador implica hacer fluir una corriente de cloro a través del catalizador. Por ejemplo, de 0,002 a 0,2 lb (0,0009 a 0,09 kg) por hora de cloro se puede añadir a la reacción en fase líquida por cada libra (kg) de catalizador de fluoración en fase líquida. Esto se puede hacer, por ejemplo, durante 1 a 2 horas o continuamente a una temperatura de 65 °C a 100 °C.

En la práctica de la presente invención, un catalizador de fase líquida tal como se describe más adelante se carga
30 en un reactor de hidrofluoración antes de calentar el reactor. Luego, el HF y el HCFO-1233xf se alimentan al reactor una vez que el reactor alcanza la temperatura deseada. La reacción se lleva a cabo bajo condiciones de reacción efectivas. Por ejemplo, la reacción se realiza a una temperatura que varía de 30 °C a 200 °C, mientras que en otra realización, se realiza a una temperatura que varía de 50 °C a 150 °C y, en otra realización, a una temperatura que varía de 75 °C a 125 °C. La presión de la reacción varía dependiendo de la temperatura, la cantidad de fluoruro de hidrógeno utilizado y la conversión de HCFO-1233xf. Los intervalos convenientes de presión de trabajo varían de 34
35 kPag (5 psig) a 1380 kPag (200 psig) en una realización, mientras que en otra realización, de 210 kPag (30 psig) a 1210 kPag (175 psig) y, en aún otra realización, de 410 kPag (60 psig) a 1030 kPag (150 psig).

El HF y el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno están presentes en concentraciones eficaces para la conversión en 2-cloro-
40 1,1,1,2-tetrafluoropropano. En función de la estequiometría de la reacción, la relación molar requerida de HF a HCFO-1233xf es al menos igual al número de dobles enlaces en el material orgánico de partida y, en otra realización, la relación molar de HF a HCFO-1233xf está presente en un exceso. En una realización, la relación molar de HF a HCFO-1233xf varía de 1:1 a 50:1, mientras que en otra realización, varía de 1:1 a 30:1 y, en aún otra realización, varía de 2:1 a 15:1. Cualquier agua en el HF reaccionará con el catalizador y lo desactivará. Por lo tanto, se prefiere HF sustancialmente anhidro. Por "sustancialmente anhidro" se entiende que el HF contiene
45 aproximadamente 0,05 % en peso de agua o menos. En una realización, el HF contiene aproximadamente 0,02 % en peso de agua o menos. Sin embargo, un experto en la técnica apreciará que la presencia de agua en el catalizador se puede compensar aumentando la cantidad de catalizador utilizado.

Uno de los productos secundarios de la reacción es la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb). El
50 objetivo es minimizar la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. Este objetivo es importante por varias razones. Primero, la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano disminuye el rendimiento de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. Además, la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano interfiere con la eficiencia del procedimiento general para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), y se debe emplear una etapa separada para separar 1,1,1,2,2-pentafluoropropano a partir de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), de modo que este último compuesto pueda deshidrohalogenarse para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf) en la
55 siguiente etapa del procedimiento general, tal como se define en esta memoria. Así, es importante encontrar medios de disminuir la cantidad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano formado en esta reacción.

Los autores de la presente invención han encontrado que la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano se minimiza si la reacción se lleva a cabo tal como se describe en esta memoria. Más específicamente, la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en una reacción en fase líquida de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y HF en presencia de un catalizador de hidrofluoración se minimiza si la reacción se lleva a cabo por (a) reacción de HF con una cantidad suficiente de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador de hidrofluoración en condiciones efectivas para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, estando presente el catalizador de hidrofluoración en cantidades suficientes para catalizar dicha reacción y formándose el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano con una conversión de 80% o más y una selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano de 20% o menos; y (b) mantenimiento del 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano formado tanto con una conversión de aproximadamente 80% o más y una selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano de 20% o menos añadiendo catalizador de hidrofluoración de forma continua o periódica en cantidades incrementadas. En una realización, la adición de catalizador de hidrofluoración es periódicamente tal como se describe en esta memoria, mientras que en otra realización la adición de catalizador de hidrofluoración es continua.

En el presente procedimiento, en una realización, la cantidad de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano formada se vigila periódicamente para determinar el rendimiento de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano o la cantidad de conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. En una realización, si la cantidad de rendimiento de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano es 80% o menos, se añade catalizador adicional a la reacción, tal como se describe en esta memoria. La cantidad de rendimiento y conversión se determina mediante técnicas conocidas en la técnica, tales como tomar del reactor una pequeña parte alícuota de muestra formada en la reacción e inyectarla en un cromatógrafo de gases y comparar las cantidades de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 1,1,1,2,2-pentafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y cualquier otro producto formado, medido por el área GC (FID).

En otra realización, se añade catalizador adicional si la cantidad de rendimiento o conversión a 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano es 90% o menos. En otra realización, se añade catalizador adicional si la cantidad de rendimiento o conversión a 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano es 95% o menos.

Cuando se añade catalizador adicional, en una realización, se añade a la ubicación en el reactor en donde tiene lugar la reacción. En una realización, se añade al reactor en el mismo lado que se añaden los reaccionantes. Por ejemplo, si los reaccionantes, es decir, HF y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno se añaden a la parte superior del reactor, el catalizador se añade a la parte superior del reactor, es decir, se carga en la parte superior del reactor.

Cuando se ha de añadir catalizador al reactor, de acuerdo con la presente invención, se añade de forma continua o periódica en pequeños incrementos. En una realización, cuando se añade en pequeños incrementos tal como se describe a continuación en esta memoria, se añade de modo que la concentración del catalizador aumente un 10% en peso o menos, en base al peso total del catalizador y HF en el reactor. Esta cantidad se determina fácilmente, porque la cantidad de catalizador y HF en el reactor se basa en la cantidad de HF y catalizador que se añadió al reactor. Así, por ejemplo, si se añade catalizador adicional al reactor, y la cantidad de catalizador añadida es de 25 gramos y la cantidad de HF añadida es de 75 gramos, la cantidad de catalizador a añadir es menor que 10 gramos, que es menos del 10% en peso, basado en el peso total de catalizador y HF en el reactor.

En otra realización, si el catalizador se ha de añadir periódicamente, se añade en una cantidad de 5 % en peso o menos, en base al peso total del catalizador y HF. En aún otra realización, si el catalizador se ha de añadir periódicamente, se añade en una cantidad de 3 % en peso o menos, basado en el peso total del catalizador y HF. Sin embargo, si el catalizador se ha de añadir periódicamente, se añade un mínimo de 0,5 % en peso en base al peso total del catalizador y HF en el reactor. Por lo tanto, en una realización, la cantidad de catalizador añadida es 10%, 9,5%, 9%, 8,5%, 8,0%, 7,5%, 7,0%, 6,5%, 6,0%, 5,5%, 5,0%, 4,5%, 4,0%, 3,5%, 3,0%, 2,5%, 2,0%, 1,5%, 1,0% o 0,5% en peso, basado en el peso total del catalizador y HF añadido al reactor.

La cantidad de catalizador de hidrofluoración añadida periódicamente puede o no aumentar cada vez en el mismo porcentaje con respecto al peso total del catalizador y HF en el reactor. En una realización, el aumento en el catalizador cada vez que se añade es el mismo porcentaje, mientras que en otra realización, el aumento añadido periódicamente es un porcentaje diferente. Independientemente, la cantidad de catalizador añadida se encuentra en el intervalo descrito en esta memoria.

La cantidad de catalizador añadido cada vez depende del nivel deseado de conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano.

En una realización, el catalizador está presente en un líquido iónico. Los catalizadores basados en líquidos iónicos son bien conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, los documentos WO 2008/149011 y WO 01/81353. Catalizadores basados en líquidos iónicos se preparan mediante técnicas conocidas en la técnica. En una realización, los catalizadores basados en un líquido iónico se obtienen por reacción de al menos un ácido de Lewis

halogenado u oxihalogenado en base a, por ejemplo, aluminio, titanio, niobio, tántalo, estaño, antimonio, níquel, zinc o hierro con una sal de general Y^+A^- , en que A^- designa un anión haluro, tal como bromuro, yoduro, cloruro o fluoruro e Y^+ designa un catión de amonio cuaternario, catión de fosfonio cuaternario o catión de sulfonio ternario.

5 Por ejemplo, los líquidos iónicos basados en antimonio, tales como pentacloruro de antimonio, se preparan a partir del producto de reacción de $SbOCl_3$ y cloruro de tetra-n-butilamonio utilizando técnicas conocidas en la técnica.

El catalizador puede añadirse por tandas o de forma continua. Si se añade de forma continua, en una realización, se añade a una tasa de 0,03 % en peso o menos por hora, en base al peso total del catalizador y el HF. En otra realización, se añade al reactor a una tasa de 0,01 % en peso por hora, y en otra realización, se añade a una tasa de 0,005 % en peso por hora, basado en el peso total del HF y catalizador.

10 Se ha encontrado que cuando el catalizador se añade en pequeños incrementos, de acuerdo con la presente invención, la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se incrementa notablemente, mientras que la selectividad a 1,1,1,2,2-pentafluoropropano permanece en el nivel deseado. En particular, se ha encontrado que la reacción se puede realizar durante decenas o cientos de horas al tiempo que se mantiene una alta conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y una baja selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano. Por ejemplo, utilizando el procedimiento, de acuerdo con la presente invención, la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se puede lograr de 80% a 98%, por ejemplo, 80%, 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94%, 95%, 96%, 97%, 98%. Además, utilizando el procedimiento de acuerdo con el presente procedimiento, la selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano puede variar de 20% a 0,5%, tal como 20%, 19%, 18%, 17%, 16%, 15%, 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2%, 1%, 0,5% o menor. Durante varias decenas y cientos de horas, la reacción puede alcanzar cualquiera de estos niveles, cualquiera que sea el nivel deseado.

El rendimiento de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se controla, hasta cierto punto, cuando se añade catalizador adicional. Por ejemplo, el rendimiento es mayor cuando el catalizador se añade cuando la selectividad a 1,1,1,2,2-pentafluoropropano es menor que 5%. Por lo tanto, un rendimiento deseado y la conversión a 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se pueden controlar, hasta cierto punto, en cuanto a cuándo se añade el catalizador a la reacción.

Después de que la reacción transcurre durante un período de tiempo, comienza a producirse la desactivación del catalizador, de modo que comienza a disminuir la conversión de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano. A medida que se produce la desactivación del catalizador, el catalizador de hidrofluoración se añade al reactor en pequeños incrementos, tal como se describe en esta memoria, para mantener la conversión de HCFO-1233xf a los niveles descritos en esta memoria. La desactivación del catalizador significa la disminución de la conversión de HCFO-1233xf a lo largo del tiempo en la corriente. El catalizador se puede añadir, en una realización, después de que se detenga la reacción (se detienen las alimentaciones tanto de HF como de HCFO-1233xf). En otra realización, el catalizador se añade después de que la presión del reactor disminuya algo. En algunas realizaciones, el catalizador se añade después de que se retire adicionalmente la mayor parte del inventario de HF en el reactor.

35 En otra realización, el catalizador se añade mientras la reacción está en curso. El catalizador se añade de manera que su concentración aumenta en el incremento tal como se describe en esta memoria.

No se añade más catalizador adicional al reactor cuando se ha añadido al reactor un total de 98 % en peso de catalizador, en base al peso total del catalizador y HF. La reacción se deja avanzar hasta que el nivel de conversión en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano sea menor que la conversión deseada en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, por ejemplo en una realización, cuando es 80% o menos, en otra realización, 90% o menos y en otra realización, 95% o menos. En esta coyuntura, en alguna realización, el catalizador se regenera haciendo fluir una corriente de cloro a través del catalizador. En algunas realizaciones, el catalizador se separa parcial o completamente del reactor utilizando técnicas conocidas en la técnica, y se añade nuevo catalizador y/o el catalizador restante se regenera utilizando técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, tal como se describe en esta memoria.

45 Entonces la reacción se reinicia. Cuando la conversión en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano es 80% o menos, o 90% o menos o 95% o menos, se añade catalizador adicional en pequeños incrementos, de acuerdo con la presente invención.

Los autores de la presente invención también han encontrado que la cantidad de conversión en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se incrementa y la cantidad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano se reduce si la hidrofluoración se inicia con un catalizador de fluoración presente en una concentración de 50 % en peso o menos. Tal como se define anteriormente, el porcentaje en peso de catalizador es el porcentaje en peso del catalizador de fluoración en relación con el peso total del catalizador y HF en el reactor. En otra realización, el catalizador está inicialmente presente en un 40 % en peso o menos, y en aún otra realización, está presente en un 25 % en peso o menos. Sin embargo, el catalizador que está presente se encuentra en una concentración mínima de 2 % en peso inicialmente para efectuar

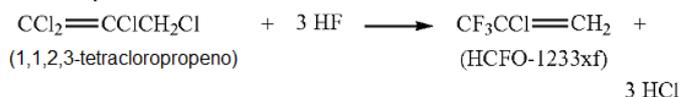
la hidrofluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno. Así, para iniciar la reacción, el catalizador de hidrofluoración está presente en una cantidad que varía de 2 % en peso a 50 % en peso, basado en el peso total del catalizador y HF en el reactor. En otra realización, el catalizador está inicialmente presente en una cantidad que varía de 10 % en peso a 40 % en peso, basado en el peso total del catalizador y HF en el reactor, y aún en otra realización, el catalizador está presente en una cantidad que varía de 15 % en peso a 25 % en peso, basado en el peso total de catalizador y HF en el reactor. Por ejemplo, en una realización, la hidrofluoración de HCFO-1233xf se inicia con una concentración de catalizador de Sb (SbCl₅ como forma inicial) de 50 % en peso o menos, en otra realización, de 40 % en peso o menos, y en otra realización de 25 % en peso o menos, para lograr el comportamiento inicial deseado del catalizador. La concentración de catalizador se define como el porcentaje en peso de catalizador de SbCl₅ en el peso total de catalizador de SbCl₅ y HF en el reactor. El comportamiento inicial deseado del catalizador se define como una conversión de HCFO-1233xf de aproximadamente 80% o más, en una realización, o de 90% o más en otra realización, y en aún otra realización de 95% o más. Adicionalmente, se define como una selectividad de HFC-245cb de 20% o menos, en una realización, de 10% o menos, en otra realización, y de 5% o menos, en aún otra realización. Cuando la conversión en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno es menor que la cantidad deseada, la concentración de catalizador se incrementa entonces de forma continua o periódica en pequeños incrementos, tal como se describe en esta memoria.

El HCFC-244bb resultante, así como el HCFO-1233xf no convertido y HF pueden recuperarse de la mezcla de reacción mediante cualquier método de separación o purificación conocido en la técnica, tal como neutralización y destilación. El HCFC-244bb se puede utilizar en forma pura u, opcionalmente, en forma parcialmente pura o impura con todo el efluente de la etapa de producción de HCFC-244bb utilizado como un intermediario en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno HFO-1234yf. El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en un modo en tandas o continuo. En un procedimiento continuo, el HCFO-1233xf y HF son alimentados de preferencia simultáneamente al reactor después de que el reactor alcance la temperatura deseada. La temperatura y la presión de la reacción de hidrofluoración siguen siendo esencialmente las mismas para los modos de operación en tandas y continuos. El tiempo de permanencia o el tiempo de contacto varía de 1 segundo a 2 horas, preferiblemente de 5 segundos a 1 hora y más preferiblemente de 10 segundos a 30 minutos. Debe estar presente una cantidad suficiente de catalizador para efectuar la hidrofluoración en los tiempos de permanencia descritos anteriormente. En un modo de funcionamiento continuo, HF, HCFO-1233xf y HCFC-244bb se separan continuamente del reactor.

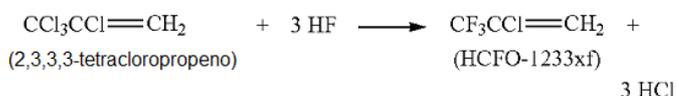
Se entiende que cuando se añade el catalizador, de acuerdo con la presente invención, los otros parámetros descritos anteriormente siguen siendo los mismos. Más específicamente, las temperaturas, las presiones, la relación molar de HF a HCFO-1233xf, y cualquier otro parámetro comentado anteriormente en esta memoria están en los intervalos descritos en esta memoria. Esta invención contempla que el nuevo catalizador a añadir sea el mismo o diferente del catalizador presente en el reactor, ya sea originalmente o en la adición previa. No obstante, en una realización, el catalizador añadido es el mismo que el presente originalmente, y en cada una de las adiciones de catalizador, el catalizador añadido es el mismo que el presente originalmente en el reactor para esta reacción.

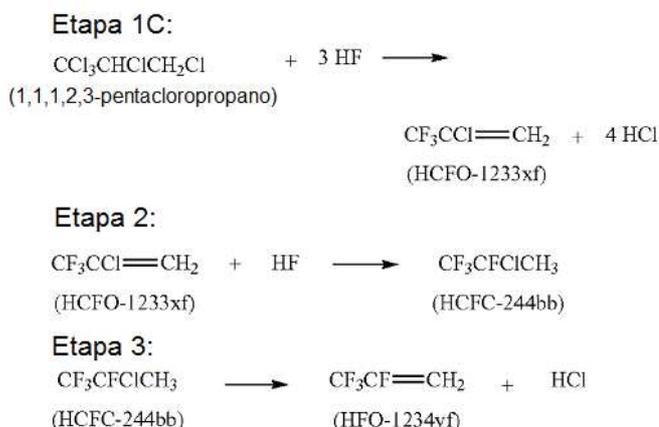
Tal como se describió arriba, el procedimiento de fluoración de la presente invención es un procedimiento intermedio para preparar tetrafluoropropenos, incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

Etapa 1A:



Etapa 1B:





En la primera etapa de la reacción, el clorohidrocarburo se hace reaccionar con HF en presencia de un catalizador en condiciones de fluoración para producir $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ (HCFO 1233xf). Se proporcionan tres reacciones alternativas, cada una con diferentes materiales de partida. En una reacción, el material de partida es 1,1,2,3-tetracloropropeno; en la segunda reacción, el material de partida es 2,3,3,3-tetracloropropeno; mientras que en la tercera reacción, 1,1,1,2,3-pentacloropropano es el material de partida. En la tercera alternativa, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano no solo está fluorado, sino que el reaccionante también está deshidroclorado para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf). La segunda etapa de la reacción es la fluoración de HCFO-1233xf en presencia de un catalizador para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HCFC-244bb). La tercera etapa de reacción es la deshidrocloración de HCFC-244bb para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

En la segunda etapa del procedimiento, el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) se hidrofтора para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (244bb), que es entonces deshidroclorado para formar el refrigerante 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Uno de los efectos del presente procedimiento es minimizar la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropeno (245cb), ya que la formación de 245cb interfiere con y hace más difícil llevar a cabo la reacción de deshidrocloración para formar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Sin embargo, al mantener la reacción en las condiciones de reacción descritas anteriormente, el presente procedimiento minimiza la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropeno (245cb) y $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{F}$ (1,1,1,3-tetrafluoro-2-cloropropano) y maximiza la formación del producto deseado $\text{CF}_3\text{CClFCH}_3$.

Por lo tanto, otro aspecto del presente procedimiento es preparar tetrafluoropropenos, incluyendo 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf).

De acuerdo con una realización, la presente invención incluye un procedimiento de fabricación para fabricar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno utilizando un material de partida de acuerdo con la fórmula I:

$\text{CX}_2 = \text{CCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (Fórmula I)

$\text{CX}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (Fórmula II)

$\text{CX}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{X}$ (Fórmula III)

en donde X se selecciona independientemente de F, Cl, Br e I, con la condición de que al menos un X no sea flúor. En determinadas realizaciones, los compuestos de Fórmula I contienen al menos un cloro, la mayoría de las X como cloro, o todas las X como cloro. En determinadas realizaciones, el o los compuestos de Fórmula I incluyen 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa).

El método incluye generalmente al menos tres etapas de reacción. En la primera etapa, una composición de partida de Fórmula I (tal como 1,1,2,3-tetracloropropeno) se hace reaccionar con HF anhidro en un primer reactor de fase de vapor (reactor de fluoración) para producir una mezcla de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y HCl. En determinadas realizaciones, la reacción se produce en fase de vapor en presencia de un catalizador de fase de vapor, tal como, pero no limitado a, un óxido de cromo fluorado. El catalizador puede (o no) tener que activarse con fluoruro de hidrógeno anhidro (gas fluoruro de hidrógeno) antes de su uso, dependiendo del estado del catalizador.

Mientras que los óxidos de cromo fluorados se describen como el catalizador en fase de vapor, la presente invención no se limita a esta realización. Cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica puede utilizarse en este procedimiento. Catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas, y cualquiera de los cuales puede estar opcionalmente fluorado. En una realización, el catalizador es óxido de cromo, tal como, por ejemplo, Cr_2O_3 . También pueden estar presentes co-catalizadores. Combinaciones de catalizadores adecuadas

para la primera etapa de fluoración incluyen exclusivamente Cr_2O_3 , FeCl_3/C , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ y mezclas de los mismos. En una realización, el óxido de cromo está presente con un co-catalizador para la reacción de fluoración. Catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio se describen en la patente de EE.UU. 5.155.082. Catalizadores de cromo también se describen en la Patente de EE.UU. N° 3.258.500. En otra realización, los óxidos de cromo (III), tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo, se utilizan como catalizadores, mientras que en otro aspecto de la presente invención, el catalizador para esta etapa de fluoración es el óxido de cromo amorfo. Uno de tales catalizadores de óxido de cromo que se utilizan en la primera etapa de fluoración es el catalizador de gel de óxido de cromo activado, descrito en la Patente de EE.UU. N° 3.258.500. El óxido de cromo (Cr_2O_3) es un material disponible comercialmente que se puede adquirir en una diversidad de tamaños de partículas.

La primera reacción de fluoración, de acuerdo con la presente invención, puede llevarse a cabo bajo la presión atmosférica. En otra realización, esta reacción se puede llevar a cabo a presiones menores o mayores que las presiones atmosféricas. Por ejemplo, el procedimiento se puede llevar a cabo, en una realización, a una presión que varía de 0 kPag (0 psig) a 1380 kPag (200 psig) y en otra realización, de 14 kPag (2 psig) a 1030 kPag (150 psig) y en otra realización de 34 kPag (5 psig) a 690 kPag (100 psig).

La primera reacción de fluoración se lleva a cabo en condiciones efectivas para la conversión en 1233xf. En una realización, la temperatura del procedimiento puede variar de 150°C a 400°C, en otra realización de 180°C a 400°C. En otra realización, la temperatura del procedimiento varía de 180°C a 400°C, mientras que en otra realización, la temperatura del procedimiento se realiza de 200°C a 300°C.

Cuando el compuesto de fórmula I es 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), la relación molar de HF a 1230xa en la etapa 1 de la reacción varía de 1:1 a 50:1 y, en determinadas realizaciones, de 10:1 a 20:1. La reacción entre HF y HCO-1230xa se lleva a cabo a una temperatura de 150°C a 400°C (en determinadas realizaciones, de 180°C a 300°C) y a una presión de 0 kPag (0 psig) a 1380 kPag (200 psig) (en determinadas realizaciones de 34 kPag (5 psig) a 690 kPag (100 psig)). El tiempo de contacto del 1230xa con el catalizador puede variar de 1 segundo hasta 60 segundos, sin embargo, se pueden utilizar tiempos más largos o más cortos.

La segunda etapa del procedimiento es la hidrofluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), tal como se describe en esta memoria, para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). Típicamente, el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) producido se recupera primero de la mezcla de productos y luego se utiliza como materia prima para la siguiente etapa.

La tercera etapa del presente procedimiento es la deshidrocloración de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb). En la tercera etapa de la producción de 1234yf, el 244bb se alimenta a un segundo reactor de fase de vapor (reactor de deshidrocloración) para ser deshidroclorado para preparar el producto deseado 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno (1234yf). Este reactor contiene un catalizador que puede deshidroclorar catalíticamente HCFC-244bb para producir HFO-1234yf.

Los catalizadores pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metales neutros (o estado de oxidación cero) o aleaciones metálicas, o carbón activado a granel o en forma soportada.

Los catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos pueden incluir, pero no se limitan a haluros metálicos, óxidos mono-, bi y tri-valentes, y sus mezclas/combinaciones de los mismos. Metales componentes 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 componentes incluyen, pero no se limitan a F^- , Cl^- , Br^- e I^- . Ejemplos de haluros metálicos mono- o bi-valentes 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 aquellos que emplean HF, F_2 , HCl, Cl_2 , HBr, Br_2 , HI e I_2 como fuente de halogenación.

Cuando son neutros, es decir, de valencia cero, se utilizan metales, aleaciones de metales 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 anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Ejemplos útiles de aleaciones de metales incluyen, pero no se limitan a SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625. En una realización, la deshidrocloración se puede realizar en un reactor hecho de las aleaciones mencionadas anteriormente sin la adición de catalizadores sólidos.

La reacción de deshidrocloración se lleva a cabo en condiciones efectivas. En algunas realizaciones de esta invención, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) se lleva a cabo a una temperatura de 200°C a 700°C para producir una mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). En otra realización, la temperatura de reacción para la reacción de deshidrocloración es de 300 a 550°C. En una realización, la presión de reacción varía de 0 kPag (0 psig) a 1030 kPag (150 psig).

El efluente del reactor puede ser alimentado a un lavador cáustico o a una columna de destilación para separar el subproducto de HCl, para producir un producto orgánico libre de ácido que, opcionalmente, puede someterse a una purificación adicional utilizando una o cualquier combinación de técnicas de purificación que se conocen en la técnica.

5 En algunas realizaciones de esta invención, el procedimiento de deshidrocloración se lleva a cabo haciendo reaccionar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) con una solución acuosa de carácter básico para producir una mezcla de productos que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). Tal como se utiliza en esta memoria, la solución acuosa de carácter básico es un líquido que es principalmente un líquido acuoso que tiene un pH de más de 7; el líquido puede ser una solución, dispersión, emulsión, suspensión o similar. En algunas realizaciones de esta invención, la solución acuosa de carácter básico tiene un pH de 8 o superior. En algunas realizaciones de esta invención, la solución acuosa de carácter básico tiene un pH de 10 o superior. En algunas realizaciones de esta invención, se utiliza una base inorgánica para formar la solución acuosa de carácter básico. Dicha base inorgánica puede seleccionarse del grupo que consiste en sales hidróxido, óxido, carbonato y fosfato de metales alcalinos, alcalinotérreos y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, dicha base inorgánica es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones de esta invención, la solución acuosa de carácter básico es una solución acuosa de un hidróxido de amonio cuaternario de la fórmula NR_4OH , en donde cada uno de los R es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo C_1 a C_{16} , un grupo aralquilo o un grupo alquilo sustituido, con la condición de que no todos los R sean hidrógeno. Ejemplos de compuestos NR_4OH útiles en esta invención son hidróxido de tetra-n-butilamonio, hidróxido de tetra-n-propilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de hexadeciltrimetilamonio e hidróxido de colina. Opcionalmente, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) se hace reaccionar con la solución acuosa de carácter básico en presencia de un disolvente orgánico. En algunas realizaciones de esta invención, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en benceno y sus derivados, alcoholes, haluros de alquilo y arilo, nitrilos de alquilo y arilo, éteres de alquilo, alcoxi y arilo, éteres, amidas, cetonas, sulfóxidos, fosfato ésteres y mezclas de los mismos. Opcionalmente, se hace reaccionar 2-cloro-1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb) con la solución acuosa de carácter básico en presencia de un catalizador de transferencia de fase. Tal como se utiliza en esta memoria, un catalizador de transferencia de fase pretende significar una sustancia que facilita la transferencia de compuestos iónicos a una fase orgánica desde una fase acuosa o desde una fase sólida. El catalizador de transferencia de fase facilita la reacción entre componentes de reacción solubles en agua e insolubles en agua. En algunas realizaciones de esta invención, el catalizador de transferencia de fase se selecciona del grupo que consiste en éteres corona, sales de onio, criptandos, polialquilenglicoles y mezclas y derivados de los mismos. El catalizador de transferencia de fase puede ser iónico o neutro.

Los reactores, las empaquetaduras, columnas de destilación y sus líneas de alimentación asociadas, líneas de efluentes y unidades asociadas utilizados en la aplicación de los procedimientos de realizaciones de esta invención pueden construirse de materiales resistentes a la corrosión. Materiales típicos de construcción incluyen materiales de Teflon™ y vidrio. Materiales de construcción típicos también incluyen aceros inoxidable, en particular del tipo austenítico, las bien conocidas aleaciones con alto contenido de níquel, tales como las aleaciones de níquel-cobre Monel™, las aleaciones a base de níquel Hastelloy™ y aleaciones de níquel-cromo Inconel™ y acero revestido de cobre.

Los siguientes son ejemplos de la invención y no deben interpretarse como limitantes.

EJEMPLO 1

(Ejemplo de Referencia)

Se utilizó un reactor de fase líquida revestido con Teflon™ (Teflon es una marca registrada de E.I. du Pont de Nemours & Co) equipado con un separador de catalizador de DI de 2 pulgadas (5 centímetros) (una columna empaquetada para evitar que el catalizador se escape del sistema del reactor) para los siguientes dos experimentos. La dimensión del reactor es 2,75 pulgadas (6,98 centímetros) de DI x 36 pulgadas (91,4 centímetros) de L (longitud).

520 gramos de catalizador de $SbCl_5$ y 5 libras (2,25 kg) de HF se añadieron al reactor para proporcionar una concentración de catalizador de aproximadamente 19% en peso. El reactor se calentó a 87 - 90°C a una presión de 690 kPag (100 psig) cuando se iniciaron las alimentaciones de HF y componentes orgánicos. Los componentes orgánicos (alimentación de HFC-245cb de 2,0% de área por GC, HCFC-244bb de 5,0% de área por GC y HCFO-1233xf de 92,9% de área por GC) se alimentó a razón de 0,6 lb/h (0,27 kg/h) y el HF fue de 0,4 lb/h (0,18 kg/h). La reacción se llevó a cabo en estas condiciones durante aproximadamente 10 horas. Se tomaron muestras del efluente del reactor después del depurador un total de 9 veces durante el experimento. La cantidad de HFC-245cb producida se redujo de inicialmente aproximadamente de 7,0% de área por GC a finalmente de 4,9% de área por

GC, y la cantidad de HCFO-1233xf no convertido se redujo ligeramente de inicialmente de área de 6,5% GC a finalmente de 4,7% de área por GC, lo que indica que el comportamiento del catalizador mejoró gradualmente con el tiempo en la corriente.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

5 Se utilizó el mismo reactor de fase líquida que el descrito en el Ejemplo 1. Se añadieron 4175 gramos de SbCl_5 y 5 libras (2,25 kilos) de HF al reactor para proporcionar una concentración de ~65% en peso de catalizador. La alimentación orgánica (alimentación de HCFO-1233xf de 98% de área por GC) se alimentó a razón de 0,408 lb/h (0,18 kg/h) y el HF fue 0,495 lb/h (0,22 kg/h). El intervalo de temperaturas del reactor para el experimento fue de 78-91°C y el intervalo de presiones fue de 586 kPag-793 kPag (85 psig - 115 psig). La reacción se llevó a cabo
10 continuamente durante aproximadamente 136 horas. Como en el primer experimento, se tomaron muestras del efluente del reactor después del depurador para el análisis por GC. Los resultados muestran, después de 2,5 h en funcionamiento, que la conversión de HCFO-1233xf fue de 97,7% y las selectividades a HFC-245cb y HCFC-244bb fueron de 40,2 y 52,8%, respectivamente.

15 En resumen, los resultados del Ejemplo 1 y del Ejemplo Comparativo 1 muestran que la concentración inicial del catalizador tiene un impacto significativo en la selectividad inicial de HFC-245cb y la baja selectividad inicial de HFC-245cb puede realizarse utilizando una baja concentración de catalizador.

EJEMPLO 2

Se utilizó el mismo reactor de fase líquida que el descrito en el Ejemplo 1. Se cargaron 0,98 kg de catalizador de SbCl_5 y se añadieron 7 libras (3,15 kilos) de HF durante la etapa de fluoración del catalizador. La hidrofluoración de
20 HCFO-1233xf se inició luego en condiciones de 85-90°C, 690 kPag (100 psig) y velocidades de alimentación medias de 0,5-0,6 lb/h (0,22-0,27 kg/h) org y 0,3-0,4 lb/h (0,13-0,18 kg/h) de HF (relación molar de aproximadamente 4/1 de HF/HCFO-1233xf). Después de 37 horas en la corriente, se cargaron 0,19 kg de catalizador de SbCl_5 recién preparado por la parte superior del reactor, lo que elevó la concentración del catalizador inicialmente de 24% a 27%, lo que representa un aumento de aproximadamente un 3%. Luego se reinició la reacción. El análisis por GC de
25 muestras de efluente del reactor indica que la conversión de HCFO-1233xf se incrementó de aproximadamente 36,6% (a las 36 horas) a aproximadamente 94,8% (a las 38 horas) después de la carga por la parte superior de 0,19 kg de catalizador de SbCl_5 recién preparado, mientras que la selectividad de HFC-245cb solo aumentó ligeramente de aproximadamente 0,04% a aproximadamente 1,32%. Después de 228 horas en funcionamiento, se cargaron por
30 la parte superior del reactor 0,06 kg de catalizador de SbCl_5 recién preparado, lo que elevó la concentración de catalizador desde una cantidad anterior de 27% a 28%, lo que representa un aumento de aproximadamente el 1%. Luego se reinició la reacción. El análisis por GC de muestras de efluente del reactor indicó que la conversión HCFO-1233xf se incrementó de aproximadamente 78,5% (a las 229 horas) a 94,5% (a las 232 horas) después de la carga por la parte superior de 0,06 kg de catalizador de SbCl_5 recién preparado, mientras que la selectividad de HFC-245cb solo se incrementó ligeramente de aproximadamente 0,08% a aproximadamente 0,16%.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

Se utilizó el mismo reactor de fase líquida que el descrito en el Ejemplo 1.

Se cargaron 0,86 kg de catalizador de SbCl_5 y se añadieron 7 libras (3,15 kilos) de HF durante la etapa de fluoración del catalizador. La hidrofluoración de HCFO-1233xf se inició luego en condiciones de 85-90°C, 690 kPag (100 psig) y velocidades de alimentación medias de 0,5-0,6 lb/h (0,22-0,27 kg/h) org y 0,3-0,4 lb/h (0,13-0,18 kg/h) de HF
40 (relación molar ~ 4/1 de HF/HCFO-1233xf). Después de 110 horas en funcionamiento, se cargaron 0,62 kg de catalizador de SbCl_5 recién preparado por la parte superior del reactor, lo que elevó la concentración del catalizador inicialmente de ~ 21% a ~ 35%, un aumento de casi un 14%. Luego se reinició la reacción. El análisis por GC de muestras de efluente del reactor indica que la conversión de HCFO-1233xf se incrementó de ~ 71,4% (a las 108 horas) a 96,5% (a las 111 horas) después de la carga por la parte superior de 0,62 kg de catalizador de SbCl_5 recién
45 preparado, mientras que la selectividad de HFC-245cb solo aumentó ligeramente de 0,1% a 21,6%.

En resumen, los resultados del Ejemplo 2 y del Ejemplo Comparativo 2 muestran el fuerte aumento en la selectividad de HFC-245cb cuando se puede evitar el catalizador de carga por la parte superior utilizando una pequeña tasa de incremento del catalizador.

EJEMPLO 3

50 Se utilizó un reactor de fase líquida revestido con Teflon™ (Teflon es una marca registrada de E.I. du Pont de Nemours & Co) equipado con un separador de catalizador de DI de 2 pulgadas (5 centímetros) (una columna

empaquetada para evitar que el catalizador se escape del sistema del reactor) para los siguientes experimentos. La dimensión del reactor es 3,75 pulgadas (9,52 centímetros) de DI x 36 pulgadas (91,4 centímetros) de L (longitud) y está equipado con un agitador lento de RPM. El reactor se calentó aplicando vapor de agua a una camisa que rodea el recipiente de reacción.

5 Se cargaron inicialmente al reactor 675 gramos de SbCl_5 y 2725 gramos de HF anhidro (20% en peso de SbCl_5) y se agitó lentamente. El reactor se calentó luego con vapor de agua a aproximadamente 90°C a una presión de aproximadamente 690 kPag (100 psig). Se inició una alimentación continua de HF anhidro a una tasa de aproximadamente 0,4 lb/h (0,18 kg/h) seguido de una alimentación continua de HCFO-1233xf a una tasa de aproximadamente 0,9 lb/h (0,4 kg/h). Los productos de reacción y algo de HF sin reaccionar se dejaron salir
10 continuamente de la parte superior de la columna de separador de catalizador donde se analizaron periódicamente por GC. La selectividad de 245cb fue inicialmente del 23%, cayendo a $< 5\%$ en el espacio de 128 horas y a $< 2\%$ en el espacio de 180 h. La conversión en 1233xf fue inicialmente de aproximadamente 97% y se mantuvo relativamente estable (96,6% de media) durante las primeras 350 h, momento en el que comenzó a disminuir gradual, pero notablemente y después de 400 horas la tasa de disminución se aceleró aún más. La conversión de 1233xf media para el tramo de la porción inicial de 468 h de la operación fue de 95,97%, mientras que las selectividades medias de 245cb y 244bb eran 3,80% y 96,14%, respectivamente.

Después de 469 h, cuando la conversión de 1233xf había disminuido a aproximadamente 92% a 109 gramos de SbCl_5 , la carga por la parte superior se añadió al reactor sin desinventariar el reactor. Al reiniciar, la conversión de 1233xf fue inicialmente de 96,4% y la selectividad de 245cb se disparó a 2,0% y cada una disminuyó gradualmente a lo largo de esta parte de la operación. El reactor estuvo en funcionamiento durante 230 horas después de la primera carga por la parte superior del catalizador antes de que la conversión de 1233xf disminuyera por debajo de 92%. La conversión de 1233xf promedió 95,1% y las selectividades de 245cb y 244bb promediaron 0,62% y 99,36%, respectivamente, para las 230 horas. Las alimentaciones continuas de HF anhidro a una tasa de aproximadamente 0,4 lb/h (0,18 kg/h) y de HCFO-1233xf a una tasa de aproximadamente 0,9 lb/h (0,4 kg/h) se mantuvieron junto con la temperatura y presión de reacción originales. En este punto, el tiempo total en funcionamiento para el experimento fue de 699 horas.

Después de 699 h, cuando la conversión de 1233xf había disminuido a aproximadamente 92% a 101 gramos de SbCl_5 , la carga por la parte superior se añadió al reactor sin desinventariar el reactor. La alimentación de 1233xf que no contenía 1232xf se utilizó inicialmente como alimentación después de la carga por la parte superior del catalizador. Al reiniciar, la conversión en 1233xf fue inicialmente del 96,5% y la selectividad de 245cb se disparó al 1,5% y cada una disminuyó gradualmente a lo largo de esta parte de la operación. El reactor estuvo en funcionamiento durante 162 horas después de la segunda carga por la parte superior del catalizador antes de que la conversión de 1233xf disminuyera por debajo del 92%. La conversión de 1233xf promedió 95,1% y las selectividades de 245cb y 244bb promediaron 0,65% y 99,32%, respectivamente, para las 162 horas. Las alimentaciones continuas de HF anhidro a una tasa de aproximadamente 0,4 lb/h (0,18 kg/h) y de HCFO-1233xf a una tasa de aproximadamente 0,9 lb/h (0,4 kg/h) se mantuvieron junto con la temperatura y presión de reacción originales. El tiempo total en funcionamiento para el experimento fue de 861 horas en este punto.

Después de 861 h, cuando la conversión de 1233xf había disminuido a aproximadamente 92% a 109 gramos de SbCl_5 , la carga por la parte superior se añadió al reactor sin desinventariar el reactor. Al reiniciar, la conversión en 1233xf fue inicialmente del 96,4% y la selectividad de 245cb se disparó al 1,3% y cada una disminuyó gradualmente a lo largo de esta parte de la operación. El reactor estuvo en funcionamiento durante 166 horas después de la tercera carga por la parte superior del catalizador antes de que la conversión de 1233xf disminuyera por debajo del 92%. La conversión de 1233xf promedió 95,0% y las selectividades de 245cb y 244bb promediaron 0,55% y 99,42%, respectivamente, para las 166 horas. Las alimentaciones continuas de HF anhidro a una tasa de aproximadamente 0,4 lb/h (0,18 kg/h) y de HCFO-1233xf a una tasa de aproximadamente 0,9 lb/h (0,4 kg/h) se mantuvieron junto con la temperatura y presión de reacción originales. El tiempo total en funcionamiento para el experimento fue de 1027 horas en este punto.

Después de 1027 h, cuando la conversión de 1233xf había disminuido a aproximadamente 92% a 124 gramos de SbCl_5 , la carga por la parte superior se añadió al reactor sin desinventariar el reactor. Al reiniciar, la conversión en 1233xf fue inicialmente del 96,4% y la selectividad de 245cb se disparó al 2,1% y cada una disminuyó gradualmente a lo largo de esta parte de la operación. El reactor estuvo en funcionamiento durante 226 horas después de la cuarta carga por la parte superior antes de que la conversión de 1233xf disminuyera por debajo del 92%. La conversión de 1233xf promedió 95,15% y las selectividades de 245cb y 244bb promediaron 0,81% y 99,16%, respectivamente, para las 230 horas. Las alimentaciones continuas de HF anhidro a una tasa de aproximadamente 0,4 lb/h (0,18 kg/h) y de HCFO-1233xf a una tasa de aproximadamente 0,9 lb/h (0,4 kg/h) se mantuvieron junto con la temperatura y presión de reacción originales. El tiempo total en funcionamiento para el experimento fue de 1253 horas. La

conversión en 1233xf, los datos de selectividad para los productos principales, 245cb y 244bb, y los eventos que ocurrieron durante el experimento se pueden encontrar en la Figura 1.

EJEMPLO 4

5 Se utiliza el mismo reactor que el que se utilizó para el Ejemplo 3 para un segundo experimento. 715 gramos de SbCl_5 y 2850 gramos de HF anhidro se cargan inicialmente en el reactor (20% en peso de SbCl_5) y se agita lentamente. Luego, el reactor se calienta con vapor de agua a 90°C a una presión de aproximadamente 690 kPag (100 psig). Se inicia una alimentación continua de HF anhidro a una tasa de aproximadamente 0,5 lb/h (0,22 kg/h), seguida de una alimentación continua de HCFO-1233xf a una tasa de aproximadamente 1,1 lb/h (0,49 kg/h). Los productos de reacción y algo de HF sin reaccionar se dejaron salir continuamente de la parte superior de la columna de separador de catalizador en donde se analizaron periódicamente por GC. La selectividad de 245cb es inicialmente del 21%, cayendo a $< 5\%$ en el espacio de 140 horas y a $< 2\%$ en el espacio de 205 h. Por el contrario, a medida que la selectividad de 245cb disminuye, la selectividad de 244bb aumenta de aproximadamente 78.5% a $> 98\%$. La conversión en 1233xf es inicialmente de aproximadamente 97,3% y se mantiene relativamente estable (97% de media) durante las primeras 205 h. En este punto, se inicia una alimentación conjunta continua de catalizador de SbCl_5 recién preparado a una velocidad de aproximadamente 0,6 gramos/h y se alimenta al espacio de vapor del reactor. Con esta tasa de adición de catalizador, la selectividad de 245cb se mantiene en $< 2\%$, mientras que la conversión de 1233xf permanece constante en aproximadamente 97% durante las siguientes 500 horas que se realiza el experimento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para minimizar la formación de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano en una reacción en fase líquida de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y HF en la presencia de un catalizador de hidrofluoración, que comprende:
- 5 (a) hacer reaccionar HF con una cantidad suficiente de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en presencia de un catalizador de hidrofluoración en condiciones efectivas para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, estando el catalizador de hidrofluoración presente en cantidades suficientes para catalizar dicha reacción, y el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano se forma tanto con una conversión del 80% o más y la selectividad del 1,1,1,2,2-pentafluoropropano es del 20% o menos; y
- 10 (b) mantener el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano formado tanto con una conversión del 80% o más como y una selectividad de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano del 20% o menos añadiendo dicho catalizador de hidrofluoración de forma continua o periódica al reactor en pequeños incrementos.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrofluoración se añade periódicamente en una cantidad que oscila entre 0,5 % en peso y 10 % en peso, basado en el peso total del catalizador de hidrofluoración y HF presentes en el reactor, preferiblemente en el que el catalizador se añade periódicamente en una cantidad que oscila entre 1 % en peso y 5 % en peso o menos, basado en el peso total de HF y catalizador en el reactor, y más preferiblemente en el que el catalizador se añade periódicamente en una cantidad que oscila entre 2 % en peso y 3 % en peso, basado en el peso total de HF y catalizador en el reactor.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la concentración inicial de catalizador en la etapa (a) oscila entre 2 % en peso y 50 % en peso, basado en el peso total de catalizador y HF en el reactor, preferiblemente en el que la concentración inicial de catalizador en la etapa (a) oscila entre 10 % en peso y 40 % en peso, basado en el peso total de catalizador y HF en el reactor, y más preferiblemente en el que la concentración inicial de catalizador en la etapa (a) oscila entre 15 % en peso y 25 % en peso, basado en el peso total de catalizador y HF en el reactor.
- 25 4. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador de hidrofluoración es 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, preferiblemente en donde el catalizador de hidrofluoración es 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 una combinación de los mismos, y más preferiblemente en el que el catalizador de hidrofluoración es SbCl₅.
- 30 5. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 30°C a 200°C, preferiblemente en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 50°C a 150°C, y más preferiblemente en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 75°C a 125°C.
- 35 6. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la reacción se lleva a cabo a una presión que varía de 34 kPag (5 psig) a 1380 kPag (200 psig), preferiblemente en el que la reacción se lleva a cabo a una presión que varía de 210 kPag (30 psig) a 1210 kPag (175 psig), y más preferiblemente en el que la reacción se lleva a cabo a una presión que varía de 410 kPag (60 psig) a 1030 kPag (150 psig).
- 40 7. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la relación molar de HF a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno varía de 1:1 a 50:1, preferiblemente en el que la relación molar de HF a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno varía de 1:1 a 30:1, y más preferiblemente en el que la relación molar de HF a 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno varía de 2:1 a 15:1.
- 45 8. Un método para preparar 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, que comprende:
- (a) proporcionar una composición de partida que comprende al menos un compuesto que tiene una estructura seleccionada de las Fórmulas I, II y III:
- CX₂= CCl-CH₂X Fórmula I
- CX₃-CCl=CH₂ Fórmula II
- 50 CX₃-CHCl-CH₂X Fórmula III,

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

- 5
- (b) poner en contacto dicha composición de partida con un primer agente de hidrofluoración para producir una primera composición intermedia que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
 - (c) hacer reaccionar 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para formar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano de acuerdo con el método recogido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y
 - (d) deshidroclorar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano para producir un producto de reacción que comprende 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno.

- 10
9. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador de hidrofluoración se añade de forma continua a una tasa de 0,03 % en peso o menos por hora basado en el peso total del catalizador y HF, preferiblemente en el que el catalizador de hidrofluoración se añade a una tasa de 0,01 % en peso o menos por hora, basado en el peso total del catalizador y HF, y más preferiblemente en el que el catalizador de hidrofluoración se añade a una tasa de 0,005 % en peso o menos por hora, basado en el peso total del catalizador y HF.

Figura 1
Operación 1, Resultados del Reactor de Fluoración en Fase Líquida
 catalizador SbCl_5 , 1233xf + HF --> 244bb
 Conversión de 1233xf, Selectividades de 244bb y 245cb

