

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 547**

51 Int. Cl.:

B01J 8/38 (2006.01)

C07C 17/087 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015 PCT/US2015/014759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15120234**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15747067 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3104965**

54 Título: **Reactor para reacciones de fluoración en fase líquida**

30 Prioridad:

10.02.2014 US 201461937822 P

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

13.04.2020

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, New Jersey 07962, US**

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL C.;
MAHLER, BARRY;
TUNG, HSUEH SUNG y
NAPPA, MARIO JOSEPH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 753 547 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

Reactor para reacciones de fluoración en fase líquida

5 Campo de la invención

Se describen diseños de reactores útiles para un proceso de reacciones de hidrofluoración líquidas, especialmente hidrofluoración de alquenos fluorados, por ejemplo, hidrofluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) para producir 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoro-propano (HFC-244bb). Estos procesos emplean reacciones de fluoración en fase líquida y los reactores se diseñan teniendo esto en cuenta.

10 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere especialmente a mejoras en la producción de 2,3,3,3-tetrafluoro-2-propeno, también conocido como 1234yf, y que tiene la fórmula química, $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CH}_2$.

Este compuesto químico tiene un potencial de agotamiento de ozono cero y un bajo potencial de calentamiento global, por lo que puede ser útil y deseable como sustituto de materiales existentes utilizados en refrigeración, soplado de espuma y otras aplicaciones en las que se utilizan actualmente fluorocarbonos tales como el 1,1,1,2-tetrafluoroetano, también conocido como 134a, y también conocido por su fórmula química, $\text{CH}_2\text{F-CF}_3$.

Se sabe en la técnica que el 1234yf se produce a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP o $\text{CCl}_2=\text{CCl-CH}_2\text{Cl}$) utilizando una ruta de tres etapas no integrada; (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 8.084.653:

25 Etapa 1); $\text{TCP} + 3\text{HF} \rightarrow 1233\text{xf} + 3\text{HCl}$ (en la que 1233xf es $\text{CH}_2=\text{CCl-CF}_3$)

Etapa 2); $1233\text{xf} + \text{HF} \rightarrow 244\text{bb}$ (en la que 244bb es $\text{CF}_3\text{-CFCl-CH}_3$)

30 Etapa 3); $244\text{bb} \rightarrow 1234\text{yf} + \text{HCl}$

La patente de Estados Unidos N° 8.058.486 divulga procedimientos adicionales para producir 1234yf. Las reacciones de hidrofluoración, tales como las de la Etapa (2) anterior, pueden realizarse en la fase líquida. En un proceso comercial, el objetivo es realizar la conversión de 1233xf a 244bb con una conversión superior a aproximadamente el 90% y con una selectividad superior a aproximadamente el 90%. Dado que esta es una reacción heterogénea que contiene líquidos inmiscibles y/o algún material catalítico sólido, para maximizar la conversión de 1233xf a 244bb es importante que los reactantes y el catalizador se mezclen uniformemente. Uno de los problemas encontrados y que se debe superar es la canalización que crea corrientes de Foucault potenciales además de espacios sustancialmente muertos, todo lo cual puede conducir a un tratamiento no homogéneo del material, reduciendo así la conversión de 1233xf y la selectividad a 244bb.

40 Los presentes inventores han desarrollado un aparato para su uso en una reacción de hidrofluoración líquida que tiende a minimizar el efecto de canalización y promueve la conversión de una fluoroolefina en un fluorocarbono, por ejemplo la formación de 244bb a partir de 1233xf.

45 Sin embargo, la conversión de la fluoroolefina es solo un aspecto del problema. Al mismo tiempo, el objetivo es maximizar la selectividad a 244bb minimizando las reacciones secundarias de la reacción de hidrofluoración, tales como la sobrefluoración. Por ejemplo, si el fluorocarburo producido presenta en el mismo un grupo saliente adecuado, tal como un átomo de cloro, el fluorocarburo puede sufrir una reacción de sustitución subsiguiente con HF en la que el átomo de flúor sustituye al grupo saliente. Por ejemplo, en la hidrofluoración de 1233xf para formar 244bb, la reacción de 244bb con una segunda molécula de HF para formar 245cb, tal como se indica a continuación, es una reacción secundaria:

55 $244\text{bb} + \text{HF} \rightarrow \text{HCl} + 245\text{cb}$ (en la que 245cb es $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$). Además, la reacción de 1233xf con 2 moles de HF conduce a la formación de 245cb: $1233\text{xf} + 2\text{HF} \rightarrow \text{HCl} + 245\text{cb}$.

A menos que las condiciones de reacción puedan controlarse adecuadamente, la formación del segundo producto a partir de la reacción con fluoruro de hidrógeno puede no solo disminuir el rendimiento del fluorocarburo 244bb, sino también disminuir la selectividad al fluorocarburo 244bb, es decir, puede promover progresivamente, en cambio, la formación del producto de reacción secundaria. Los presentes inventores han encontrado un procedimiento que promueve solo la reacción de hidrofluoración y minimiza la formación de los productos secundarios.

65 Además de los problemas de canalización y de reacciones secundarias, otro problema encontrado en el proceso de hidrofluoración líquida es el uso de material corrosivo. La reacción de hidrofluoración utiliza y genera compuestos corrosivos, tales como, por ejemplo, fluoruro de hidrógeno y gas cloro, pudiendo utilizarse este último para regenerar los catalizadores de hidrofluoración. Ambos tienden a corroer el reactor en el que se realiza la reacción, incluso los reactores compuestos de materiales resistentes a la corrosión tales como Inconel 600, NAR25-50MII, Hastelloy C,

Hastelloy G-30, acero inoxidable dúplex y Hastelloy C-22. La corrosión del reactor compromete la integridad estructural del reactor y reduce su vida útil. Por lo tanto, existe la necesidad de minimizar la corrosión del reactor.

5 En general, los reactores que tienen un revestimiento moldeado, tales como un revestimiento horneado de forma giratoria o pulverizado sobre los mismos, no son adecuados para reacciones de producción comercial a gran escala. Los reactores que poseen dichos revestimientos deben hornearse en estufas u hornos grandes, que son caros y con frecuencia no están disponibles. De hecho, instalar un reactor grande, por ejemplo, mayor de aproximadamente 3800 l (1.000 galones), con un revestimiento horneado no es práctico.

10 Un revestimiento moldeado no solo impone limitaciones prácticas en el tamaño del reactor, sino que también introduce limitaciones estructurales adicionales. Se ha descubierto que los revestimientos moldeados a menudo tienden a ser permeables y, bajo altas presiones y con el transcurso del tiempo, los reactantes tienden a penetrar en el revestimiento y desarrollar presión entre el revestimiento y la pared del reactor. Esta presión provoca la formación de ampollas en el revestimiento y, eventualmente, el revestimiento se suelta. El problema de la penetración en el revestimiento se agrava por la ausencia de orificios de drenaje en un reactor de revestimiento moldeado. Por lo general, los orificios de drenaje permiten que los reactantes que penetran en el revestimiento escapen del reactor. Sin embargo, un revestimiento moldeado no se puede utilizar generalmente en un reactor con orificios de drenaje. Cuando se aplica un revestimiento moldeado, se aplica un fluoropolímero fluido a la pared del reactor y, por lo tanto, los orificios en la pared del reactor darán como resultado orificios en el revestimiento moldeado. Los orificios en el revestimiento obviamente comprometen la capacidad del reactor para ser presurizado. Por lo tanto, mientras que un revestimiento de resina de flúor horneado de forma giratoria puede minimizar la corrosión del reactor, sus limitaciones estructurales limitan, no obstante, el tamaño y/o la vida útil del reactor.

25 Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento comercialmente viable para producir una amplia gama de HFC que minimice a la vez la corrosión del reactor. La presente invención satisface esta necesidad, entre otras.

Sumario

30 La presente invención se refiere a un proceso de hidrofluoración que comprende hacer reaccionar una fluoroolefina con fluoruro de hidrógeno en la fase líquida en presencia de un catalizador de hidrofluoración en la zona de reacción de un reactor para producir un fluoroalcano, estando constituido dicho reactor por un cuerpo de reactor que tiene una relación de longitud con respecto al diámetro de 2:1 o superior; una zona de reacción con agitación que contiene dicho catalizador de hidrofluoración, al menos una entrada para suministrar dicho HF y dicha fluoroolefina a la zona de reacción y al menos una salida para recuperar dicho fluoroalcano, en el que está dispuesto un agitador en la zona de reacción que comprende una pluralidad de palas unidas fijamente a un eje que puede accionarse por medio de un motor, extendiéndose dichas palas desde la parte inferior de la zona de reacción hasta la parte superior de la zona de reacción y extendiéndose dicho eje en un eje longitudinal desde el fondo del reactor hasta la parte superior del reactor, en el que dicho agitador se hace girar a una velocidad suficiente para promover un remolino del líquido de forma que se minimice la canalización y así permitir que dicha agitación del catalizador y la fluoroolefina con el HF produzca la aparición de una reacción de hidrofluoración y se mantenga con una conversión del 90% o superior y una selectividad del 90% o superior por ciclo catalítico, mientras se evita una sobrefluoración, haciéndose girar dicho agitador a una velocidad de rotación que varía de 1 rpm a 200 rpm, en el que dicho agitador incluye un agitador de múltiples palas con una pluralidad de palas de agitador desplazadas.

45 En otro proceso divulgado en el presente documento, el reactor comprende además un controlador en comunicación con el agitador en el que el controlador está configurado para controlar la rotación del eje y la pluralidad de palas.

50 También se describe en el presente documento un reactor para la reacción de hidrofluoración de una fluoroolefina para dar un fluoroalcano en presencia de un catalizador de hidrofluoración que comprende un cuerpo del reactor que tiene una relación de longitud con respecto al diámetro de aproximadamente 2:1 o superior; una zona de reacción con agitación que contiene el catalizador de hidrofluoración, ácido fluorhídrico anhidro y fluoroolefina, al menos una entrada para suministrar dicho fluoruro de hidrógeno y dicha fluoroolefina a la zona de reacción y al menos una salida para recuperar dicho fluoroalcano, en el que dicho agitador está dispuesto en la zona de reacción y comprende una pluralidad de palas unidas fijamente a un eje que puede accionarse por medio de un motor, extendiéndose dichas palas desde aproximadamente la parte inferior de la zona de reacción hasta aproximadamente la parte superior de la zona de reacción y extendiéndose dicho eje en un eje longitudinal desde el fondo del reactor hasta la parte superior del reactor, en el que dicho agitador se hace girar a una velocidad suficiente para promover un remolino del líquido y para minimizar la canalización y así permitir que dicha agitación del catalizador y fluoroolefina con el fluoruro de hidrógeno produzca la reacción de hidrofluoración y se mantenga con una conversión superior a aproximadamente el 90% y una selectividad superior a aproximadamente el 90% por ciclo catalítico.

65 En otro reactor divulgado en el presente documento, debido a la naturaleza corrosiva de la mezcla de reacción, el reactor está revestido con un fluoropolímero tal como PFA (polímero de perfluoroalcoxi) o PTFE (polímero de politetrafluoroetileno).

También se divulga en el presente documento un diseño de reactor que puede utilizarse para la reacción de la Etapa

(2), a saber, la hidrofluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-propeno (1233xf) para dar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb), utilizando un reactor de fase líquida y SbCl_5 fluorado como catalizador de fluoración en fase líquida. Este diseño de reactor se denomina reactor de fluoración en fase líquida de "columna de burbujas" con agitación lenta.

5 Una forma de realización del proceso incluye un reactor diseñado para la reacción de la Etapa (2) que comprende un revestimiento de fluoropolímero, preferentemente en forma de revestimiento suelto, para facilitar su reemplazo. El reactor comprende además una relación de longitud con respecto al diámetro (L/D) relativamente grande en comparación con los diseños de reactores de laboratorio comerciales y un agitador exclusivo para evitar la canalización dentro de la mezcla de reacción sin comprometer la integridad del revestimiento de fluoropolímero.

10 Además del uso de una relación L/D grande, la presente invención utiliza un agitador exclusivo para evitar la canalización de los reactantes a través del reactor. Por lo tanto, en lugar de un agitador mecánico comercial típico, el diseño del reactor de la presente invención incluye un agitador de múltiples palas con una pluralidad de palas de agitador desplazadas que girarán entre 1 rpm y 200 rpm, con el fin de eliminar la canalización. Las partes del agitador humedecido pueden estar fabricadas de materiales resistentes a la corrosión de fluoropolímero o revestidas con los mismos. La longitud de las palas debe ser tal que se encuentren dentro de una distancia relativamente corta de la pared interior del recipiente de reacción para evitar la canalización cerca de las paredes.

20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección ilustrativa de una forma de realización del reactor de columna de burbujas con agitación lenta según un aspecto de la presente invención, en el que la relación L/D es de 6:1.

25 La figura 2 es un diagrama de bloques del reactor que se muestra en la figura 1, que ilustra cómo se controla la rotación de un agitador del reactor.

Descripción detallada de formas de realización de la invención

30 Tal como se usa en el presente documento, se pretende que los términos y las expresiones "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra variación de los mismos abarquen una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un proceso, un procedimiento, un artículo o un aparato que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos que no están expresamente enumerados o son inherentes a dicho proceso, procedimiento, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por medio de cualquiera de los siguientes: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

40 A menos que se definan de otra forma, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende normalmente un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Aunque pueden utilizarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica o el ensayo de formas de realización de la presente invención, a continuación se describen procedimientos y materiales adecuados. Además, los materiales, procedimientos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitantes.

El término "fluoroolefina", tal como se utiliza en el presente documento, denota una molécula que contiene hidrógeno, carbono, flúor y al menos un doble enlace carbono-carbono y opcionalmente cloro.

50 El término "fluoroalcano", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un alcano que tiene dos o más átomos de carbono que contiene hidrógeno, flúor y opcionalmente cloro, por lo que un átomo de flúor y un átomo de hidrógeno están sustituidos en dos átomos de carbono adyacentes. Tal como se utiliza en el presente documento, el fluoroalcano es el producto de la hidrofluoración de la fluoroolefina.

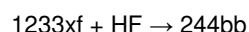
55 El HF utilizado en el presente documento es un fluoruro de hidrógeno líquido anhidro que está disponible comercialmente. Se comercializa, por ejemplo, por Solvay S.A, E. I. du Pont de Nemours and Company y Honeywell International, Inc.

60 La expresión "producto secundario", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a los productos que se forman en la reacción de hidrofluoración a partir de la reacción del fluoroalcano deseado formado de este modo que reacciona con una segunda molécula de fluoruro de hidrógeno. Así, por ejemplo, el producto de sobrefluoración es un producto secundario.

65 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "conversión" con respecto a un reactante, que normalmente es un agente limitante, se refiere al número de moles que han reaccionado en el proceso de reacción dividido por el número de moles de ese reactante inicialmente presentes en el proceso multiplicado por 100.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "selectividad" con respecto a un producto de reacción orgánico se refiere a la relación de los moles de ese producto de reacción con respecto al total de los moles de los productos de reacción orgánicos multiplicado por 100.

Un aspecto de la presente invención es el proceso para la hidrofluoración de una fluoroolefina, mientras se maximiza la formación del fluorocarbono deseado y se minimiza la formación de productos secundarios. La mezcla de reacción para este proceso comprende HF, fluoroolefina y el catalizador de hidrofluoración. En esta reacción realizada en la fase líquida, la fluoroolefina se hace reaccionar con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrofluoración para producir un compuesto en el que el átomo de hidrógeno y el átomo de flúor se añaden a través del doble enlace para producir un fluoroalcano. Un ejemplo es la Etapa (2) en la formación de 1234yf a partir de TCP; la hidrofluoración de 2-cloro-3,3,3-trifluoro-propeno (1233xf) para dar 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (244bb) en una fase líquida utilizando un reactor de fase líquida y un catalizador de fluoración en fase líquida es el siguiente:



No hay presencia de cloruro de hidrógeno en esta reacción de hidrofluoración, lo que no es típico en muchas reacciones de fluoración. En muchas reacciones de fluoración para fabricar refrigerantes se produce HCl gaseoso y la formación del gas *in situ* proporciona la agitación necesaria del líquido para evitar el efecto de canalización descrito en el presente documento. Esta falta de formación de subproductos de HCl es única en comparación con otras reacciones de fluoración en fase líquida bien conocidas que producen CFC (por ejemplo, CF₂Cl₂), HCFC (por ejemplo, HCFC-22 o HCFC-142b) y HFC (por ejemplo, HFC-143a o HFC-245fa).

Esta reacción se realiza a temperaturas eficaces para que tenga lugar la hidrofluoración de la fluoroolefina para formar el fluoroalcano. Por ejemplo, en una forma de realización, la temperatura para la reacción de hidrofluoración varía de 70 °C a 130 °C, y en otra forma de realización, de aproximadamente 83 °C a aproximadamente 120 °C, y en otra forma de realización, de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 95 °C.

Los catalizadores de hidrofluoración utilizados en esta reacción son catalizadores de fluoración líquidos que se utilizan normalmente en reacciones de hidrofluoración. Son ácidos de Lewis. Los catalizadores que pueden utilizarse incluyen AlF₃, BF₃, FeCl_{3-a}F_a (en el que a = 0 a 3), FeX'₃ soportado en carbono, (en el que cada X' es independientemente un haluro, tal como F o Cl o Br, y en una forma de realización, todas las X son iguales), SbCl_{3-b}F_b (b = 0 a 3) AsF₃, MCl_{5-c}F_c (en el que c = 0 a 5 y M = Sb, Nb, Ta o Mo) y M'Cl_{4-d}F_d (en el que d = 0 a 4, y M' = Sn, Ti, Zr o Hf). En otra forma de realización, los catalizadores para el proceso en fase líquida son MCl_{5-e}F_e (en el que e = 0 a 5 y M = Sb, Nb o Ta).

En una forma de realización, se prepara el catalizador de hidrofluoración *in situ*. Estos se preparan a partir de precursores de catalizadores de hidrofluoración, tales como FeCl₃, SbCl₃, SbCl₅, MCl₅ y M'Cl₄F, y similares cargando los precursores con exceso de HF *in situ* en el reactor a temperaturas eficaces. La temperatura eficaz para la preparación del catalizador de hidrofluoración varía de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 130 °C, y en otra forma de realización, de aproximadamente 83 °C a aproximadamente 120 °C, y en otra forma de realización, de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 95 °C. Debe indicarse que, aunque los intervalos de temperatura para la preparación del catalizador de hidrofluoración *in situ* y la reacción de hidrofluoración se solapan, no es necesario realizarlas a las mismas temperaturas. No obstante, en una forma de realización, la preparación del catalizador de hidrofluoración *in situ* y la reacción de hidrofluoración se realizan a las mismas temperaturas.

La preparación del catalizador de hidrofluoración a partir de un precursor del catalizador de hidrofluoración y el uso del mismo se ilustra a continuación con un ejemplo representativo de la reacción de cloruro de antimonio, por ejemplo, pentacloruro de antimonio, con HF, y el uso del catalizador así preparado en la reacción de hidrofluoración descrita en el presente documento. Pero el procedimiento para producir este último catalizador de hidrofluoración puede aplicarse para preparar otros catalizadores de hidrofluoración que están complejados con fluoruro, tales como FeCl_{3-a}F_a (en el que a = 0 a 3) a partir de HF y FeCl₃; SbCl_{3-b}F_b (en el que b = 0 a 3) a partir de HF y SbCl₃; MCl_{5-c}F_c (en el que c = 0 a 5 y M = Nb, Ta o Mo); y M'Cl_{4-d}F_d (en el que d = 0 a 4, y M' = Sn, Ti o Zr) a partir de HF y M'Cl₄, y el uso del mismo en estos catalizadores se muestra con el ejemplo representativo del catalizador de hidrofluoración preparado a partir de fluoruro de hidrógeno y haluro de antimonio, tal como pentacloruro de antimonio.

Los catalizadores de antimonio pentahalogenado activos incluyen compuestos de la fórmula SbCl_{5-x}F_x (en la que x = 1, 2, 3, 4 o 5). El SbCl₃ o el SbCl₅ se emplean generalmente como precursores del catalizador, la fuente de partida del catalizador de antimonio halogenado activo. El SbCl₅ se puede producir para convertirlo en un catalizador de antimonio pentahalogenado activo mediante la adición de HF. Por ejemplo, como ejemplo representativo, se prepara un catalizador de hidrofluoración pentahalogenado de antimonio haciendo reaccionar cloruro de antimonio, tal como pentacloruro de antimonio, con HF en exceso *in situ*. En una forma de realización, el pentacloruro de antimonio se carga con HF en exceso antes de la adición de fluoroolefina al reactor. Sin limitación, el SbCl₃ se puede producir para convertirlo en una especie activa de antimonio pentahalogenado mediante la adición de Cl₂ que lo oxida a SbCl₅, operación seguida de fluoración mediante la adición de fluoruro de hidrógeno (HF). El SbCl₃ también se

puede producir para convertirlo en una especie de antimonio pentahalogenado activo mediante la adición de F_2 que lo oxida a $SbCl_3F_2$. Para convertir compuestos de Sb^{+3} tales como $SbCl_3$ para dar compuestos de Sb^{+5} tales como $SbCl_5 \cdot xF_x$ (en el que $x = 1, 2, 3, 4$ o 5), se prefiere la adición de Cl_2 seguido de HF.

5 Por ejemplo, en una forma de realización, el cloruro de antimonio, por ejemplo, el pentacloruro de antimonio se carga con HF en una cantidad de cloruro de antimonio que varía del 10% en peso al 98% en peso y de HF que varía de aproximadamente el 90% en peso a aproximadamente el 2% en peso, no superando la suma del peso total del cloruro de antimonio, tal como el pentacloruro de antimonio, y el HF el 100% en peso. En otra forma de realización, el reactor se carga con una concentración de haluro de antimonio, tal como cloruro de antimonio, por ejemplo
 10 pentacloruro de antimonio a una concentración que varía de aproximadamente el 40% en peso a aproximadamente el 80% en peso y la concentración del HF líquido anhidro varía de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 60% en peso; y en otra forma de realización, el reactor se carga con una concentración de haluro de antimonio, tal como cloruro de antimonio, por ejemplo pentacloruro de antimonio a una concentración que varía de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 70% en peso y la concentración del HF líquido anhidro varía de aproximadamente el 30% en peso a aproximadamente el 50% en peso; y en otra forma de realización, el reactor se carga con una concentración de haluro de antimonio, tal como cloruro de antimonio, por ejemplo pentacloruro de antimonio a una concentración que varía de aproximadamente el 55% en peso a aproximadamente el 65% en peso y la concentración del HF líquido anhidro varía de aproximadamente el 45% en peso a aproximadamente el 35% en peso y en una forma de realización adicional, el reactor se carga con una
 20 concentración de antimonio haluro, tal como cloruro de antimonio, por ejemplo pentacloruro de antimonio, a una concentración de aproximadamente el 60% en peso y la concentración del líquido anhidro HF es de aproximadamente el 40% en peso.

Una especie de antimonio trihalogenado inactivo también puede estar presente como parte de la mezcla de
 25 reacción; su presencia puede deberse a la reducción de las especies de antimonio pentahalogenado activas o puede añadirse deliberadamente. Una especie de antimonio trihalogenado inactivo puede promoverse para dar una de las especies catalizadoras de antimonio pentahalogenadas activas mencionadas anteriormente por oxidación con la adición de Cl_2 o F_2 . La adición de Cl_2 se utiliza en una forma de realización de la presente invención para promover la actividad de una especie de antimonio trihalogenado inactiva debido a su abundancia y bajo coste, y porque es
 30 más fácil de manipular. La reducción de la especie de catalizador de antimonio pentahalogenado activo es la causa principal de la desactivación del catalizador en el sistema de reacción de fluoración en fase líquida. Por lo tanto, durante la reacción o al cargar el HF líquido con el haluro de antimonio, se pueden añadir a la mezcla de reacción catalizador adicional o especies de antimonio, tales como pentacloruro de antimonio o tricloruro de antimonio. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "mezcla de reacción" denota una mezcla que comprende HF, fluoroolefina y el catalizador de hidrofluoración.
 35

Tal como se utiliza en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, las concentraciones se indican en % en p. o % en peso. Por ejemplo, cuando se refiere al % en peso de haluro de antimonio, tal como cloruro de antimonio, en HF líquido, el "% en p." o "% en peso" se refiere al % en peso de haluro de antimonio, por ejemplo, $SbCl_5$, presente en el reactor, suponiendo que el peso restante es HF y/o HF y una especie de antimonio halogenado inactiva (es decir, $SbCl_3$). Por ejemplo, la carga de 20 kg de $SbCl_5$ y 80 kg de HF a un reactor representa una concentración del 20% en peso, mientras que la carga de 49 kg de $SbCl_5$, 41 kg de HF y 10 Kg de $SbCl_3$ a un reactor representa una concentración del 49% en peso. Otro ejemplo más consiste en cargar 50 kg de precursor de $SbCl_3$ a la reacción; después se añade suficiente Cl_2 para producir 25 kg de $SbCl_5$, permaneciendo 30 kg de $SbCl_3$.
 40 Posteriormente se añaden 27 kg de HF al reactor, lo que representa un 30% en peso de $SbCl_5$.
 45

Pueden añadirse cantidades incrementales de $SbCl_5$ durante ciclos catalíticos para mantener la conversión y la selectividad mínimas del 90% deseadas descritas en el presente documento. Alternativamente, si se añade $SbCl_3$ deliberadamente a HF y catalizador precursor o durante la reacción de hidrofluoración, puede añadirse una cantidad de Cl_2 y HF para promover algunos de los $SbCl_3$ para activar el catalizador de hidrofluoración *in situ* para mantener el mínimo deseado del 90% de conversión y de selectividad.
 50

El 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano que se forma tiene una conversión de aproximadamente el 90% o superior del 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) presente inicialmente y una selectividad a 1,1,1,2,2-pentafluoropropano de aproximadamente el 10% o inferior mediante la adición periódica de pentacloruro de antimonio en cantidades que varían de aproximadamente el 0,5% a aproximadamente el 10% en peso del peso total de pentacloruro de antimonio y HF en el reactor. La adición del precursor del catalizador de hidrofluoración, tal como pentacloruro de antimonio es periódica, tal como se describe en el presente documento, o la adición del precursor del catalizador de hidrofluoración es continua.
 55
 60

El HF se puede añadir a la reacción como líquido o gas. Si es un líquido, se añade a través de una entrada al reactor; y si es un gas, se burbujea al reactor a través de una entrada a través de un inyector de gas, tal como un burbujeador.

65 La fluoroolefina en la reacción puede ser líquida o sólida o gaseosa. Si es un sólido, se puede añadir directamente al reactor. Si es un líquido, se añade a través de una entrada al reactor; y si es un gas, se burbujea al reactor a través

de una entrada a través de un inyector de gas, tal como un burbujeador.

El HF y la fluoroolefina pueden alimentarse al reactor a través de una sola entrada común o por separado a través de entradas de alimentación separadas.

5 Para ayudar a mantener la masa de reacción a la temperatura de funcionamiento deseada, el HF y/o la fluoroolefina se pueden vaporizar y/o precalentar para añadir calentamiento adicional en combinación con, o en lugar del, calentamiento proporcionado a través de la camisa del reactor utilizando un fluido de transferencia de calor, por ejemplo un fluido de transferencia de calor tal como vapor alimentado a la camisa.

10 El reactor contiene una zona de reacción equipada con un agitador. La carga del precursor del catalizador de hidrofluoración y el HF líquido anhidro y la mezcla de reacción compuesta de fluoroolefina, fluoruro de hidrógeno y el catalizador de hidrofluoración se agitan independientemente a una velocidad suficiente para minimizar o eliminar la canalización. No obstante, por otra parte, si la agitación es demasiado rápida durante la reacción de hidrofluoración, existe una mayor probabilidad de sobrefluoración, lo que disminuye la conversión y la selectividad. Por lo tanto, los inventores han encontrado un intervalo para la velocidad de agitación tanto en la preparación del catalizador de hidrofluoración (si se prepara *in situ*) como en la hidrofluoración que evita o minimiza la canalización, por una parte, y, por otra parte, evita y minimiza la sobrefluoración. En una forma de realización, el agitador se hace girar independientemente en la reacción del HF líquido y el precursor del catalizador de hidrofluoración, si el catalizador se prepara *in situ*, y en la reacción de hidrofluoración a una velocidad que varía de 1 rpm a 200 rpm. También se divulga en el presente documento que el agitador gira independientemente en estos dos procesos a una velocidad de aproximadamente 200 rpm o inferior, y en otra forma de realización, a una velocidad de aproximadamente 175 rpm o inferior, o a una velocidad de aproximadamente 150 rpm o inferior, y en otra forma de realización, de aproximadamente 125 rpm o inferior, o de aproximadamente 100 rpm o inferior o de aproximadamente 75 rpm o inferior, o de aproximadamente 50 rpm o inferior, o en aproximadamente 25 rpm o inferior. Sin embargo, es importante que la masa de reacción se mezcle, de modo que el HF y el precursor del catalizador, si el catalizador se prepara *in situ*, y la fluoroolefina y el HF se agitan para minimizar y/o evitar la canalización. Por ejemplo, el agitador se hace girar en la reacción del HF y el precursor del catalizador de hidrofluoración y en la reacción del HF y la fluoroolefina en presencia del catalizador de fluoración activo independientemente a una velocidad de aproximadamente 1 rpm o superior, como por ejemplo, de aproximadamente 5 rpm o superior, o de aproximadamente 10 rpm o superior, o de aproximadamente 15 rpm o superior, o de aproximadamente 20 rpm o superior, o de aproximadamente 25 rpm o superior, o de aproximadamente 30 rpm, o de aproximadamente 35 rpm o superior, o de aproximadamente 40 rpm o superior, o de aproximadamente 45 rpm o superior. En una forma de realización, el HF, la fluoroolefina y la mezcla de reacción activa del catalizador de hidrofluoración, y el líquido anhidro HF y el precursor del catalizador de hidrofluoración, si el catalizador se prepara *in situ*, se agitan independientemente a una velocidad que varía de 1 rpm a 200 rpm, mientras que en otra forma de realización, la agitación se efectúa a una velocidad de aproximadamente 5 rpm a aproximadamente 150 rpm, y en otra forma de realización, de aproximadamente 10 rpm a aproximadamente 125 rpm, mientras que en otra forma de realización, de aproximadamente 15 a aproximadamente 100 rpm, y en otra forma de realización, de aproximadamente 20 a aproximadamente 75 rpm, mientras que en otra forma de realización, de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 rpm. Por supuesto, la agitación para ambos procesos de forma independiente se puede efectuar a cualquier velocidad que varíe de 1 a 200 rpm, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199 o 200 rpm. No obstante, como cuestión práctica, si el precursor del catalizador se prepara *in situ*, entonces el proceso para formar el catalizador y el proceso para la reacción de hidrofluoración en una forma de realización se agitan a la misma velocidad, aunque esto no es necesario.

55 El reactor está constituido por materiales adecuados para una reacción de fluoración. Las zonas del reactor están construidas con materiales resistentes a los efectos corrosivos del fluoruro de hidrógeno (HF) y el catalizador, por ejemplo, metal o aleación metálica revestida con un fluoropolímero tal como PFA o PTFE tal como se sabe en la técnica.

60 La figura 1 ilustra en general un reactor cilíndrico 100 según una forma de realización ejemplar del proceso para la reacción de hidrofluoración, según un aspecto de la presente invención. El reactor contiene el catalizador, que está o bien suspendido o bien solubilizado en el líquido presente en el reactor, tal como ácido fluorhídrico. Hay presencia de suficiente catalizador como para catalizar la reacción de hidrofluoración.

65 En una forma de realización, la forma del reactor será cilíndrica con el borde recto o el eje del cilindro discurriendo en la dirección vertical. Tal como se utiliza en el presente documento, la longitud del cilindro como "L" en L/D se refiere a la longitud del borde recto del cilindro paralelo al eje medido en la dirección vertical, y el diámetro del

cilindro como "D" en L/D se refiere a la anchura del cilindro medida en la dirección radial. Opcionalmente, el reactor puede tener además cabezas redondeadas o cóncavas como parte del diseño del reactor en una o ambas partes superior o inferior del cuerpo del reactor cilíndrico que se añadirán adicionalmente a la altura total del reactor.

5 El reactor 100 tiene una relación longitud/diámetro (L/D) relativamente grande. En una forma de realización, es 2:1 o superior. En otra forma de realización, la relación L/D es aproximadamente 3:1 o superior. En otra forma de realización más, es 4:1 o superior. En otra forma de realización más, es aproximadamente 5:1 o superior, mientras que en otra forma de realización más es 6:1 o superior. En otra forma de realización, L/D es aproximadamente 7:1 o superior. En otra forma de realización adicional, L/D es aproximadamente 8:1 o superior. En otra forma de realización adicional, L/D es aproximadamente 9:1 o superior. Además, en otra forma de realización, L/D es 10:1 o superior. Sin embargo, para fines prácticos, la relación L/D no debe ser superior a aproximadamente 20:1. Por lo tanto, en una forma de realización, la relación L/D varía de 2:1 a aproximadamente 20:1. En otra forma de realización, la relación L/D varía de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 15:1. En otra forma de realización más, la relación L/D varía de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 10:1.

15 El uso de una relación L/D grande de, por ejemplo, al menos 2:1, o 3:1, o 4:1, o 5:1, o 6:1 o 7:1 u 8:1 o 9:1 o 10:1 o superior, permite más tiempo de residencia en el reactor para el mismo volumen de mezcla de reacción (en comparación con una relación L/D baja) al tiempo que proporciona un control fácil del nivel del reactor. En una forma de realización, el recipiente del reactor tiene una relación L/D superior o igual a la de los reactores de escala comercial de fluorocarbono existentes típicos. Uno de los diseños típicos de dichos reactores existentes se divulga en la patente de Estados Unidos Nº 7.102.040, atribuida a Honeywell International.

20 El reactor tiene al menos una entrada 122 y al menos una salida 124, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1. La entrada y la salida tienen válvulas que se abren y se cierran. Cuando la válvula de entrada está abierta, la alimentación, tal como HF, fluoroolefina o Cl₂, puede penetrar en el reactor; cuando está cerrada, la alimentación no puede penetrar en el reactor. De forma similar, la salida tiene una válvula que, cuando se abre, permite que los productos formados a partir de la reacción de hidrofluoración y el exceso de HF y productos secundarios salgan del reactor. En una forma de realización, las entradas y las salidas están ubicadas en diferentes zonas del reactor, es decir, la, al menos una, entrada 122 se encuentra en la parte inferior del reactor y la, al menos una, salida 124 se encuentra en la parte superior en el mismo lado o el lado opuesto del reactor o la, al menos una, entrada se encuentra en la parte superior y la, al menos una, salida se encuentra en la parte inferior, en el mismo lado o en el lado opuesto del reactor. En una forma de realización, la entrada comprende un tubo de inmersión, un inyector de gas o similar, tal como un burbujeador, para burbujear la alimentación gaseosa al reactor. Aunque no se muestra en la figura 1, en una forma de realización, el reactor tiene una entrada para la fluoroolefina y una entrada separada para el gas cloro, que se utiliza para regenerar el catalizador gastado.

25 A lo largo de la presente divulgación, una dirección longitudinal se define como una dirección vertical que se extiende desde la parte superior del reactor hasta el fondo del reactor, sustancialmente paralela al eje del reactor sustancialmente cilíndrico; una dirección radial se define en un plano perpendicular a la dirección longitudinal, que se extiende desde un centro en el plano. El reactor 100 contiene al menos un agitador 140 ubicado radialmente en aproximadamente el centro del reactor, agitador 140 que contiene un eje 180 que se extiende longitudinalmente hacia arriba desde aproximadamente el fondo del reactor hasta aproximadamente la parte superior del reactor. Típicamente, la parte inferior del eje 180 no toca el fondo del reactor; el eje 180 está ubicado a una distancia suficiente del fondo del reactor para que pueda girar sobre su eje longitudinal sin tocar el fondo del reactor. Alternativamente, el eje 180 puede montarse sobre un rodamiento o cualquier estructura de soporte adecuada ajustada en el fondo del reactor 100 que permitirá que el eje gire libremente alrededor de su eje, pero reduce su capacidad de acercarse a las paredes laterales del reactor, en cuyo caso se puede evitar la oscilación potencial del extremo inferior del eje.

30 La parte superior del eje 180 se extiende hacia afuera desde el reactor y está conectada a un motor 160. Sin embargo, un experto en la técnica entenderá que la parte superior del eje 180 puede montarse en cualquiera de varias formas de sellos y acoplamientos que ayudarán a mantener el contenido del reactor dentro del reactor y permitirá, no obstante, que el eje gire.

35 Tal como se muestra en la figura 1, la pluralidad de palas 142 está unida fijamente al eje 180, de forma que la rotación del eje 180 puede trasladarse a la rotación de las palas 142. Por ejemplo, las palas 142 pueden insertarse fijamente en ranuras o huecos formados en el eje 180 o estar conformadas de forma integral con el eje 180. En otra forma de realización, el eje 180 está unido a uno o más grupos de palas 142 que están dispuestas de forma longitudinal a lo largo del eje 180. Tal como se ha descrito anteriormente, el diseño del reactor de la presente invención incluye un agitador de múltiples palas desplazadas que girará con 1 rpm a 200 rpm, con el fin de eliminar la canalización. Las partes del agitador que se humedecen pueden estar fabricadas o revestidas con materiales resistentes a la corrosión de fluoropolímero.

40 Tal como se muestra en la figura 1, pueden estar previstos cuatro grupos de palas 142, desde la parte superior hasta el fondo del reactor. No obstante, se puede utilizar cualquier número de grupos de palas siempre que agiten suficientemente el contenido del reactor para evitar la canalización dentro del recipiente de reacción. Por ejemplo, el

5 primer y el tercer grupos de palas pueden ser iguales y el segundo y el cuarto grupos de palas pueden ser iguales. Las palas 142 pueden tener cualquier forma, aunque en una forma de realización de la presente invención, son rectangulares, trapezoidales, cónicas, ovales o esféricas. Las palas pueden estar orientadas hacia arriba o hacia abajo para promover un mezclado axial. Las palas pueden tener cualquier diámetro, siempre que estén al menos a una distancia suficiente de la pared del reactor para que cuando el eje gire, no entren en contacto con las paredes a los lados del reactor o entre sí. La longitud de las palas debe ser tal que estas se encuentren dentro de una distancia relativamente corta de la pared interior del recipiente de reacción para evitar la canalización cerca de las paredes. En una forma de realización, las dimensiones de la pala agitadora son tales que el diámetro de las palas (de punta a punta) se encuentra entre el 25% y el 90% del diámetro interno (D) del reactor; variando la altura de la pala (altura vertical) de las palas del agitador del 10 al 50% del diámetro de las palas (de punta a punta).

10 En una forma de realización, si el eje 180 contiene dos grupos de palas 142, estos están orientados a aproximadamente 1/3 y aproximadamente 2/3 de la longitud del eje; si el eje contiene una pluralidad de palas 142, en una forma de realización, las palas 142 se extienden desde la parte inferior del eje hasta la región del eje que se encuentra aproximadamente al nivel del líquido en el reactor. Las palas 142 pueden estar aproximadamente espaciadas por igual, o pueden no estar espaciadas por igual. El espaciado entre las palas puede depender de la distribución de los reactivos dentro del reactor 100 y de cualquier otra consideración práctica. En esta forma de realización, las palas están suficientemente separadas para que cuando el reactor gira, no impidan la rotación del eje o de unas con otras. Todas las palas 142 en una forma de realización tienen la misma forma y son del mismo tamaño, aunque en otras formas de realización pueden tener diferentes formas y ser de diferentes tamaños. Las palas 142 pueden estar orientadas en cualquier ángulo que varía de 0° a aproximadamente 90° con respecto a un plano horizontal dentro del cual está dispuesto el mismo grupo de palas. Además, en lugar de extenderse de forma sustancialmente perpendicular desde el eje 180, las palas 142 pueden formar un ángulo que varía de 0° a aproximadamente 90° con respecto al eje 180. No obstante, las palas pueden no estar todas orientadas o formando un ángulo en la misma dirección.

15 Tal como se muestra en la figura 2, el reactor 100 incluye además un controlador 190 en comunicación con el motor 160 para controlar la velocidad de rotación del eje 180. El controlador 190 puede ser cualquier forma de ordenador, procesador, circuito o similar, que puede estar programado para mantener la base de datos e implementar un algoritmo predeterminado. En esta forma de realización, el controlador 190 está programado o diseñado de otra forma para controlar la velocidad de rotación del eje.

20 En otra forma de realización, el reactor también puede calentarse o enfriarse para mantener la temperatura de reacción a una temperatura establecida, deseada, así como a una presión deseada. Para calentar o enfriar el reactor, el reactor está equipado con un medio de calentamiento o enfriamiento que calienta o enfría el fluido presente en el reactor, utilizando un aparato conocido por un experto en la técnica. Por ejemplo, en una forma de realización, el reactor está equipado con una camisa (no mostrada). Las camisas rodean cada reactor, parcialmente o totalmente. Se reviste con una camisa una cantidad suficiente del reactor para que pueda calentar o enfriar el fluido dentro del reactor. En otra forma de realización, las alimentaciones de HF y fluoroolefina pueden calentarse o enfriarse antes de alimentarlas al reactor, en lugar de, o adicionalmente, a cualquier calor proporcionado por medio de una camisa del reactor.

25 La reacción de hidrofluoración se lleva a cabo en un reactor descrito a continuación en el presente documento en condiciones eficaces para hidrofluorar la fluoroolefina. En una forma de realización, la reacción se realiza a una temperatura que varía de 70 °C a 130 °C, mientras que en otra forma de realización, se realiza a una temperatura de aproximadamente 83 °C a aproximadamente 120 °C, mientras que en otra forma de realización más, se realiza a una temperatura de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 95 °C.

30 Según la presente invención, el reactor contiene el catalizador. Se añade ácido fluorhídrico al reactor a través de la entrada de alimentación. La fluoroolefina también penetra en el reactor a través de una entrada de alimentación. La hidrofluoración se lleva a cabo en condiciones eficaces para proporcionar una conversión de al menos el 90%, en una forma de realización, mientras que en otra forma de realización de al menos aproximadamente el 93% y en otra forma de realización de al menos aproximadamente el 96%. El reactor se precalienta a la temperatura de reacción de fluoración deseada durante o antes de la adición de HF al reactor. Se puede añadir HF vaporizado adicional, si se desea. La fluoroolefina, especialmente la fluoroolefina vaporizada, se alimenta al reactor a través de la entrada. El fluoroalcano formado sale del reactor a través de la salida. En una forma de realización, el fluoroalcano formado es un gas, y así, una vez formado, sale del reactor como un gas, donde puede recogerse y condensarse, si es necesario, y purificarse mediante técnicas conocidas en la técnica, tales como por destilación, después de haber condensado el gas.

35 La reacción descrita en el presente documento puede realizarse en un reactor de fase líquida que funciona en lotes, en semilotes, en modo semicontinuo o en modo continuo. La reacción descrita en el presente documento puede realizarse en un reactor de fase líquida que funciona en lotes, en semilotes, en modo semicontinuo o en modo continuo. La reacción se puede llevar a cabo en lotes con las válvulas de entrada y salida cerradas mientras se lleva a cabo la reacción. Alternativamente, la reacción se puede llevar a cabo de forma continua con las válvulas de entrada y salida continuamente abiertas, y el HF y la fluoroolefina se añaden en continuo al reactor y los productos

(fluoroalcano y productos secundarios) se eliminan o salen en estado gaseoso continuamente del reactor a través de la válvula de salida. En otra forma de realización, la reacción se lleva a cabo en modo semicontinuo.

5 La presión del reactor en el proceso en fase líquida no es crítica y, en las reacciones en lotes, suele ser la presión autógena del sistema a la temperatura de reacción. En un proceso en continuo, es posible ajustar la presión del reactor de tal forma que los productos con un punto ebullición inferior de la reacción se evacúan del reactor, opcionalmente a través de una columna empaquetada o condensador.

10 La conversión y la selectividad deben ser suficientemente altas en la reacción por ciclo catalítico como para ser útiles comercialmente. Como se trata de procesos comerciales, es imprescindible que la conversión del material de partida de fluoroolefina y la selectividad al fluoroalcano deseado sean cada una al menos superiores al 90% durante al menos aproximadamente 500 horas y en otra forma de realización, al menos aproximadamente 1000 horas, y en otra forma de realización más, al menos aproximadamente 2.000 horas por ciclo catalítico sin la necesidad de reemplazar el catalizador.

15 Los catalizadores pueden regenerarse fácilmente por cualquier medio conocido en la técnica si se desactivan. Un procedimiento adecuado para regenerar el catalizador implica hacer fluir una corriente de cloro a través de la entrada al reactor que contiene el catalizador. Por ejemplo, se pueden añadir de aproximadamente 0,45 a 90 gramos por hora (de 0,001 a aproximadamente 0,2 lb por hora) de cloro a la reacción en fase líquida por cada libra de catalizador de fluoración. Esto puede realizarse, por ejemplo, durante aproximadamente 1 a aproximadamente 2 horas o continuamente a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 130 °C.

20 Los inventores han descubierto que al realizar la reacción de hidrofluoración de fluoroolefina en un líquido, en ausencia de agitación, la conversión para dar el fluorocarburo inicialmente fue alta, pero la conversión para dar el fluorocarburo cayó drásticamente a un nivel inaceptable después de un corto período de tiempo.

25 Además, los inventores han descubierto que la canalización afecta a la conversión de la fluoroolefina. Por canalización, se entiende que la mezcla de reacción contiene espacio muerto por el cual algunas de las moléculas de la fluoroolefina y/o el catalizador no entran en contacto entre sí y con el HF y, por lo tanto, no pueden reaccionar. Esto fue sorprendente dado que la reacción se lleva a cabo con calor, por lo que se pensó que el calor causaría suficiente agitación del líquido para que las moléculas de fluoroolefina y HF pudieran entrar en contacto con el catalizador. En una reacción exitosa, la conversión al fluorocarburo debe ser superior a aproximadamente el 90%.

30 Se contemplaron varias soluciones. Una solución a este problema fue aumentar la concentración del catalizador. Los inventores han descubierto que cuando se aumentó la concentración del catalizador, nuevamente la conversión para dar el fluorocarburo fue satisfactoria inicialmente, pero después de un corto período de tiempo, se volvió insatisfactoria, cayendo a un nivel inaceptable.

35 Los inventores descubrieron que la mezcla de reacción necesitaba estar en agitación. Sin embargo, si la agitación del líquido era insuficiente, entonces la velocidad de conversión de la fluoroolefina para dar el fluoroalcano no se mantenía a un nivel satisfactorio durante una cantidad de tiempo suficiente. Por otra parte, si la agitación era demasiado alta, los inventores descubrieron que el % de conversión y/o el % de selectividad eran demasiado bajos a medida que se producía una sobrefluoración. Los inventores descubrieron que el efecto de canalización se evita y/o se minimiza cuando la velocidad de rotación del eje 180 es de aproximadamente 200 revoluciones por minuto o inferior, o la velocidad de rotación del eje 180 es de aproximadamente 100 rpm o inferior, o la velocidad de rotación del eje 180 es de aproximadamente 50 rpm o inferior. Sin embargo, el eje 180 necesita girar a una velocidad mínima de aproximadamente 5 rpm y a una velocidad máxima de 200 rpm. A este ritmo, los inventores han descubierto que dicha velocidad proporciona una mezcla suficiente para que los reactantes, 1233xf y HF, interactúen con el catalizador y efectúen la reacción de hidrofluoración.

40 Cuando la reacción se lleva a cabo en el reactor tal como se ha descrito anteriormente, los inventores encontraron una forma eficaz de hidrofluorar la fluoroolefina para producir el fluoroalcano con alta conversión y alta selectividad durante una cantidad de tiempo satisfactoria, por ejemplo al menos aproximadamente 500 horas por ciclo catalítico, antes de regenerar o reemplazar el catalizador.

45 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "ciclo catalítico" se refiere a la cantidad de tiempo que la reacción de hidrofluoración produce el fluoroalcano con una conversión de fluoroolefina superior a aproximadamente el 90% y una selectividad superior a aproximadamente el 90% del fluoroalcano. En una forma de realización de la presente invención, el catalizador se regenera cuando la conversión de fluoroolefina es inferior a aproximadamente el 90% de conversión. Generalmente, para un proceso comercial, la reacción de hidrofluoración se realiza durante 500 horas, y en otra forma de realización de forma más preferida durante 1000 horas, y de forma aún más preferida durante aproximadamente 2000 horas antes de que la tasa de conversión caiga por debajo del 90%.

50 Los inventores han descubierto que la agitación mecánica combinada con una alta concentración de catalizador produce una gran diferencia en el tiempo que el catalizador ha estado sobreactivo. En el reactor de laboratorio con agitación con una relación L/D baja, se necesita una alta concentración de catalizador para proporcionar una

operación estable del reactor, pero esto se produce a expensas de la formación excesiva de 245cb. Parece que el problema de la formación excesiva de 245cb en la reacción de la Etapa (2) se debe principalmente a la sobreactividad del catalizador, que puede solucionarse utilizando un catalizador diluido, siempre que haya un tiempo de residencia suficiente inherente a un diseño del reactor con una relación L/D elevada.

(1) El reactor con alta L/D combinado con agitación proporciona un tiempo de residencia más largo por volumen igual de mezcla de reacción del catalizador;

(2) El reactor con alta L/D combinado con agitación facilita la entrada de calor;

(3) El reactor con alta L/D combinado con agitación facilita el control del nivel del reactor.

Tal como se ha descrito anteriormente, a diferencia de un agitador mecánico comercial típico, el diseño del reactor utilizado en la presente invención incluye un agitador de múltiples palas desplazadas que girará a de 1 rpm a 200 rpm, con el fin de eliminar la canalización. Las partes del agitador que experimentan humectación pueden estar fabricadas o revestidas con materiales resistentes a la corrosión de fluoropolímero. La longitud de las palas debe ser tal que se encuentren dentro de una distancia relativamente corta de la pared interior del recipiente de reacción para evitar la canalización cerca de las paredes. Los presentes inventores han descubierto que estos problemas pueden mitigarse mediante el uso de una velocidad de agitación lenta, es decir, agitación a aproximadamente 200 rpm o inferior, o de 100 rpm o inferior, o de aproximadamente 50 rpm o inferior.

El proceso de la invención puede emplearse, por ejemplo, como parte de un proceso más grande para producir compuestos tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Por ejemplo, el proceso de la invención puede ser la segunda etapa del proceso de tres etapas para producir 1234yf tal como se ha descrito anteriormente. En una forma de realización preferida, a este respecto, la presente invención comprende una etapa de un proceso de fabricación integrado para preparar 2,3,3,3-tetrafluoropropeno. El material de partida preferido para este proceso es uno o más compuestos clorados según las fórmulas I, II y/o III:

$CX_2=CCl-CH_2X$ (Fórmula I)

$CX_3-CCl=CH_2$ (Fórmula II)

$CX_3-CHCl-CH_2X$ (Fórmula III)

en las que X se selecciona independientemente de entre F, Cl, Br e I, siempre que al menos una X no sea flúor. Preferentemente, estos compuestos contienen al menos un cloro, de forma más preferida una mayor parte de las X son cloro, e incluso de forma más preferida todas las X son cloro. Preferentemente, el procedimiento generalmente comprende al menos tres etapas de reacción:

Etapa 1:

En la primera etapa, una composición de partida que incluye uno o más compuestos que tienen la Fórmula (I), (II) o (III), preferentemente 1,1,2,3-tetracloropropeno (TCP) y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,2,3-pentacloropropano (240db), reacciona con HF anhidro en un primer reactor de fase vapor (reactor de fluoración) para producir una mezcla de 2-cloro-3,3,3- trifluoropropeno (1233xf) y HCl. Preferentemente, la reacción se produce en presencia de un catalizador, tal como un óxido de cromo fluorado. La reacción se lleva a cabo en un primer reactor de fase vapor, preferentemente a una temperatura de reacción de aproximadamente 200-400 °C y una presión de reacción de aproximadamente 101-1480 kPa (0-200 psig). La corriente efluente que sale del reactor de fase vapor puede comprender opcionalmente componentes adicionales, tales como HF sin reaccionar, intermedios pesados y HFC-245cb.

En el caso de un proceso en fase de vapor, el reactor se llena con un catalizador de fluoración en fase de vapor. En este proceso puede utilizarse cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Los catalizadores adecuados incluyen, pero sin limitación, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros de cromo, de aluminio, de cobalto, de manganeso, de níquel y de hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas. Las combinaciones de catalizadores adecuados para la presente invención incluyen de forma no exclusiva Cr_2O_3 , $FeCl_3/C$, Cr_2O_3/Al_2O_3 , Cr_2O_3/AlF_3 , Cr_2O_3 /carbono, $CoCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $NiCl_2/Cr_2O_3/Al_2O_3$, $CoCl_2/AlF_3$, $NiCl_2/AlF_3$ y mezclas de los mismos. En la patente de Estados Unidos N° 5.155.082 se describen catalizadores de óxido de cromo/óxido de aluminio. Se prefieren los óxidos de cromo (III) tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo, siendo el más preferido el óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo (Cr_2O_3) es un material disponible en el mercado que se puede comprar en una diversidad de tamaños de partícula. Se prefieren los catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos el 98%. El catalizador de fluoración está presente en exceso, pero en al menos una cantidad suficiente para impulsar la reacción.

En una forma de realización, el 1233xf producido en la Etapa 1 se condensa para recoger el líquido y después se destila para separar el 1233xf de las impurezas y el producto purificado 1233xf se recoge para su uso en la etapa 2.

Etapa 2:

En la segunda etapa, se emplea el proceso de la presente invención tal como se describe en el presente documento mediante el cual 1233xf, producido en la Etapa 1, se alimenta a través de la entrada al reactor, y se somete a hidrofluoración tal como se describe en el presente documento. Como la reacción de la Etapa (2) no produce ningún coproducto de HCl, la mezcla presente en el reactor a escala comercial (y en el laboratorio: canalización en el reactor de "columna de burbujas") con toda probabilidad será insuficiente, lo que posteriormente requiere que el diseño del reactor tenga algún procedimiento de agitación, tal como se describe en el presente documento. En una forma de realización, el 1233xf se convierte en más de aproximadamente el 95% a 244bb, generándose cualquier subproducto de 245cb a menos de aproximadamente el 2% en peso. En una forma de realización, antes de la etapa 3, el subproducto de 245cb se separa del 244bb mediante técnicas conocidas en la técnica.

Etapa 3:

En la tercera etapa, el 244bb, producido en la Etapa 2 según la invención, se alimenta a un segundo reactor de fase vapor (reactor de deshidrocloración) para deshidroclorarlo para obtener el producto deseado 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234yf). Este reactor contiene un catalizador que puede deshidroclorar catalíticamente 244bb para producir 1234yf.

Los catalizadores, a este respecto, pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metales neutros (o en estado de oxidación cero) o aleaciones metálicas, o carbón activado en masa o en forma soportada. Cuando se utilizan catalizadores de haluros metálicos u óxidos metálicos, preferentemente haluros metálicos monovalentes, bivalentes y trivalentes, óxido y sus mezclas/combinaciones, y de forma más preferida haluros metálicos monovalentes y bivalentes y sus mezclas/combinaciones. Los metales componentes incluyen, pero sin limitación, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los halógenos componentes incluyen, pero sin limitación, F, Cl, Br e I. Los ejemplos de haluros metálicos monovalentes o bivalentes útiles incluyen, pero sin limitación, 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 es neutro, es decir, valencia cero, se utilizan metales, aleaciones de metales y sus mezclas. Los metales útiles incluyen, pero sin limitación, 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. Los ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero sin limitación, SS 316, Monel 400, Inconel 825, Inconel 600 e Inconel 625.

Los ejemplos de catalizadores incluyen carbón activado, acero inoxidable (por ejemplo, SS 316), aleaciones austeníticas a base de níquel (por ejemplo, Inconel 625), níquel, 10% de CsCl/MgO fluorado y 10% de CsCl/MgF₂. La temperatura de reacción es preferentemente de aproximadamente 300-550 °C y la presión de reacción es preferentemente de aproximadamente 100-1100 kPa (0-150 psig). Preferentemente, el efluente del reactor se alimenta a un depurador cáustico o a una columna de destilación para eliminar el subproducto de HCl para producir un producto orgánico desprovisto de ácido que, opcionalmente, puede someterse a una purificación adicional.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran adicionalmente la invención.

Ejemplo 1:

Se cargan 600 kg de SbCl_5 y 9070 kg de HF, a una relación en peso de 15:85 de SbCl_5 y HF, en un reactor de columna de burbujas con agitación lenta (L/D de 6:1) tal como se muestra en la figura 1, siendo la longitud del reactor de aproximadamente 830 cm y el diámetro del reactor de aproximadamente 140 cm. El reactor tiene 4 grupos de 4 palas de paleta que son de forma rectangular. El diámetro de las palas es de 126 cm (desde la punta de la pala hasta la punta opuesta de la pala) y la altura de las palas es de 30 cm. Los grupos de palas están unidos al eje a distancias iguales, estando el grupo de palas más bajo a unos 30 cm del fondo del reactor. El eje del agitador se estabiliza para evitar su oscilación mediante su inserción en una copa de rodamiento en el fondo del reactor. La mezcla se calienta a 90 °C con el agitador activado a una velocidad de 50 rpm. Se mantiene una presión de 825 kPa (105 psig) en el reactor abriendo o cerrando una válvula en la línea de gas de escape del espacio de vapor según sea necesario. El HCFO-1233xf gaseoso y el HF gaseoso se alimentan continuamente directamente a la mezcla de reacción a través de un burbujeador que está unido al fondo del reactor. El HCFO-1233xf se alimenta a una velocidad de 1202 kg/h y el HF se alimenta a una velocidad de 476 kg/h. Después de una etapa inicial de acondicionamiento del catalizador de 50 horas, una corriente efluente del reactor que consiste principalmente en algo de HF sin reaccionar y una composición orgánica de aproximadamente el 96% en moles de HFC-244bb, el 3% en moles de HCFO-1233xf sin reaccionar y el 1% en moles de 245cb sale del reactor para un procesamiento adicional durante 750 horas antes de que se requiera la regeneración del catalizador. El Cl_2 , que se alimenta a través de una boquilla separada con un burbujeador conectado al fondo del reactor, se utiliza posteriormente para regenerar el catalizador gastado.

Ejemplo 2:

Se construyó un reactor de laboratorio que utiliza el diseño de columna de burbujas de agitación lenta. El reactor consistía en una tubería revestida de PTFE de 8,9 cm de diámetro x 89 cm de largo (3,5" de diámetro x 35" de largo) con camisa de vapor. El reactor estaba equipado con un agitador de accionamiento magnético de velocidad variable. El agitador consistía en un eje largo recubierto con PTFE que se insertó en un rodamiento en el fondo del reactor para evitar su oscilación. Se unieron al eje 3 dispositivos agitadores de PTFE. El primer dispositivo agitador se encontraba a aproximadamente 2,5 cm (1") del fondo del reactor. El siguiente se encontraba a aproximadamente 25 cm (10") por encima del primero y el tercero se encontraba a aproximadamente 25 cm (10") por encima del segundo. Cada uno de los tres dispositivos agitadores tenía 4 palas y el diámetro de cada dispositivo agitador era de 6,4 cm (2,5") de punta de la pala a punta de la pala. Cada pala de cada uno de los tres dispositivos agitadores tenía una forma rectangular, con una altura vertical de 1,5 cm (5/8"), en ángulo de 45 grados con respecto al eje del agitador, de forma que proporcionaban una determinada cantidad de movimiento de fluido másico del catalizador axial de flujo descendente durante la operación. Los dispositivos agitadores estaban conectados de forma que las palas de cada dispositivo estaban desplazadas de las de los otros 2 dispositivos para evitar adicionalmente la canalización.

Se añadieron 675 gramos de SbCl_5 y 2,5 kg (5,5 libras) de HF al reactor. Esto produjo una mezcla de aproximadamente el 20/80% en peso de SbCl_5 con respecto a HF. La velocidad del agitador se llevó a 18 rpm. Los materiales de reacción se llevaron y se mantuvieron a un intervalo de temperatura de 85-89 °C. La presión del reactor se llevó y se mantuvo posteriormente a aproximadamente 790 kPa (100 psig) abriendo o cerrando la válvula de la línea de derivación del producto según fuera necesario. A continuación, se establecieron velocidades de alimentación de HFO-1233xf y HF de aproximadamente 0,4 y 0,2 kg/h (0,9 y 0,4 lb/h) respectivamente (una relación molar de HF con respecto a 1233xf de aproximadamente 2,8:1).

La reacción se efectuó durante más de 2300 horas en estas condiciones. El catalizador se "endulzó" con la adición de pequeños incrementos de catalizador nuevo o regenerado con Cl_2 varias veces durante el ciclo para mantener una actividad del catalizador elevada, como puede apreciar un experto en la técnica con conocimientos de uso de catalizador SbCl_5 para reacciones de fluoración en fase líquida. Excluyendo las 50 primeras horas de ciclo, la conversión promedio de 1233xf para el ciclo fue del 95,3% en moles. La selectividad promedio de 245cb para el ciclo fue del 1,2% en moles. La selectividad promedio del producto objetivo HCFC-244bb para el ciclo fue del 98,7% en moles.

Ejemplo 3:

Se utilizó para el Ejemplo 3 el mismo reactor diseñado con una columna de burbujas de agitación lenta que se utilizó en el Ejemplo 2. El reactor consistía en una tubería revestida con PTFE nominal de 8,9 cm de diámetro x 89 cm de largo (3,5" de diámetro x 35" de largo) con camisa de vapor. El reactor estaba equipado con un agitador de accionamiento magnético de velocidad variable. El agitador consistía en un eje largo recubierto con PTFE que se insertó en un rodamiento en el fondo del reactor para evitar su oscilación. Unidos al eje se encontraban 3 dispositivos agitadores de PTFE. El primer dispositivo agitador se encontraba a aproximadamente 2,5 cm (1 pulgada) del fondo del reactor. El siguiente se encontraba a aproximadamente 25 cm (10") por encima del primero y el tercero a aproximadamente 25 cm (10 pulgadas) por encima del segundo. Cada uno de los tres dispositivos agitadores tenía 4 palas y el diámetro de cada dispositivo agitador era de 6,4 cm (2,5") de punta de la pala a punta de la pala. Cada pala de cada uno de los tres dispositivos agitadores tenía una forma rectangular, con una altura vertical de 1,5 cm (5/8"), en ángulo de 45 grados con respecto al eje del agitador, de forma que proporcionaban una determinada cantidad de movimiento de fluido másico del catalizador axial de flujo descendente durante la operación. Los dispositivos agitadores estaban conectados de forma que las palas de cada dispositivo estaban desplazadas de las de los otros 2 dispositivos para evitar adicionalmente la canalización.

Se añadieron 3500 gramos de SbCl_5 y 2,0 kg (4,5 libras) de HF al reactor. Esto produjo una mezcla de aproximadamente el 63/37% en peso de SbCl_5 con respecto a HF. La velocidad del agitador se llevó a 18 rpm. Los materiales de reacción se llevaron y se mantuvieron a un intervalo de temperatura de 85-89 °C. La presión del reactor se llevó y se mantuvo posteriormente a aproximadamente 790 kPa (100 psig) abriendo o cerrando la válvula de la línea de derivación del producto según fuera necesario. A continuación, se establecieron velocidades de alimentación de HFO-1233xf y HF de aproximadamente 0,45 y 0,17 kg/h (0,98 y 0,37 lb/h) respectivamente (una relación molar de HF con respecto a 1233xf de aproximadamente 2,5:1).

La reacción se efectuó durante más de 2500 horas en estas condiciones. Después de aproximadamente las primeras 900 horas, el catalizador se regeneró con Cl_2 varias veces durante el ciclo para mantener una actividad del catalizador elevada, como puede apreciar un experto en la técnica con conocimientos de uso de catalizador SbCl_5 para reacciones de fluoración en fase líquida. Excluyendo las 100 primeras horas de ciclo, la conversión promedio de 1233xf para el ciclo fue del 96,4% en moles. La selectividad promedio de 245cb para el ciclo fue del 1,35% en moles. La selectividad promedio del producto objetivo HCFC-244bb para el ciclo fue del 98,60% en moles.

65

Ejemplo comparativo 1:

Se realizó una reacción continua en la Etapa (2) utilizando un reactor alto, fino y sin agitación, descrito por algunos como un reactor de "columna de burbujas". La relación de longitud con respecto al diámetro (relación L/D) del reactor era de aproximadamente 14:1 (89 cm (35 pulgadas) de longitud frente a 6,4 cm (2,5 pulgadas) de diámetro).

Se cargaron inicialmente aproximadamente 650 gramos de SbCl_5 y aproximadamente 3 kg (7 lb) de HF al reactor dando como resultado una mezcla de catalizador al 20% en peso en HF. La masa de reacción se llevó y se mantuvo a $\sim 90^\circ\text{C}$ y el reactor se llevó y se mantuvo posteriormente a aproximadamente 790 kPa (100 psig) de presión abriendo o cerrando la válvula en la válvula de derivación de vapor superior según fuera necesario. Las alimentaciones continuas de 1233xf gaseoso y HF gaseoso se alimentaron continuamente al reactor y se encontró que era relativamente sencillo mantener un peso constante de la mezcla de reacción en el reactor. El HCFO-1233xf se alimentó a una velocidad de aproximadamente 0,46 kg/h (1,02 lb/h) y el HF se alimentó a una velocidad de aproximadamente 0,29 kg/h (0,65 lb/h). La cantidad de formación de 245cb disminuyó a menos de aproximadamente el 2% después de aproximadamente 45 horas de tiempo de corriente continua. Sin embargo, en este Ejemplo comparativo, fue difícil mantener alta la conversión de 1233xf durante un período prolongado de tiempo. Inicialmente, la conversión de 1233xf fue de aproximadamente el 96%, pero posteriormente disminuyó a menos de aproximadamente el 90% después de 150 horas de tiempo de corriente continua.

El fracaso en lograr una conversión consistentemente elevada de 1233xf en el reactor de columna de burbujas probablemente fue provocado por la canalización, y por lo tanto por un mezclado insuficiente de la mezcla de reacción dentro del recipiente de reacción. Se cree que este efecto de canalización redujo en gran medida la cantidad de catalizador con el que el 1233xf podría entrar en contacto, lo que explica la baja conversión.

Ejemplo comparativo 2:

Se repitió el Ejemplo comparativo 1, pero con una concentración de catalizador inicial más alta, es decir, superior a aproximadamente el 60% en peso, siendo el resto HF. Por lo demás, se efectuó en las mismas condiciones operativas que el Ejemplo comparativo 1. De forma similar, se encontró que era relativamente sencillo mantener un peso constante de la mezcla de reacción en el reactor. La formación de subproductos no deseados de 245cb fue inicialmente de aproximadamente el 60%, mientras que la conversión de 1233xf fue superior a aproximadamente el 95%. La formación de 245cb disminuyó a menos de aproximadamente el 2% después de aproximadamente 60 horas de tiempo de ciclo de reacción continua y disminuyó aún más durante el resto del ciclo. La conversión de 1233xf permaneció constante (entre el 95% en moles y el 96% en moles) durante aproximadamente 280 horas de tiempo de ciclo continuo, pero posteriormente disminuyó de forma sorprendentemente rápida a aproximadamente el 82% a lo largo de un período de 24 horas. Nuevamente, la pérdida de conversión puede atribuirse a la "canalización" dentro de la mezcla de reacción.

Ejemplo comparativo 3:

Este ejemplo se realizó utilizando un recipiente revestido con PTFE con camisa con una relación L/D de aproximadamente 1,3:1 y un agitador de PTFE que podría operarse a una velocidad de 500 rpm. Se cargaron inicialmente aproximadamente 1 kg de SbCl_5 y aproximadamente 3,6 kg de HF en el reactor, lo que dio como resultado una mezcla de reacción ligeramente más concentrada en catalizador de antimonio (el 22% en peso frente al 20% en peso) de lo que se había utilizado en los experimentos de reactor de columna de burbujas de los Ejemplos comparativos 1 y 2 descritos anteriormente. Para este experimento, el agitador se operó a aproximadamente 225 rpm. Mantener un peso de mezcla de reacción estable independientemente de la velocidad de alimentación de 1233xf y HF resultó difícil en el mejor de los casos. Se descubrió que el peso de la mezcla de reacción era muy sensible a la cantidad de calor proporcionada a través del flujo de vapor a la camisa del reactor y hubo demasiado tiempo de retraso entre el aumento o la disminución del flujo de vapor y los cambios en el peso de la mezcla de reacción como para permitir un control estable. Se consideró que las altas velocidades de agitación provocaron a su vez cambios rápidos en cada una de la velocidad de reacción y la mezcla producto y en la eficacia de la entrada de calor al reactor en la medida en que las velocidades de ebullición de la mezcla de reacción cambiaron demasiado rápido como para permitir un control del peso del reactor y de los materiales adecuado.

Ejemplo comparativo 4:

En este ejemplo, el reactor tenía una L/D baja de 1,3:1 e implicó la adición de cantidades relativamente grandes (4 kg) de carga nueva de catalizador SbCl_5 y exceso de HF (3 kg (6 lb)) para una concentración de catalizador de aproximadamente el 60% en peso. No había 1233xf presente al comienzo del ciclo. Solo se cargaron HF y SbCl_5 al reactor inicialmente. Además, la velocidad de mezclado se redujo a aproximadamente 100 rpm para mejorar el control operativo del reactor.

Como se esperaba, la selectividad de 245cb fue inicialmente muy alta (76%, base molar), pero a diferencia del reactor de "columna de burbujas" de los Ejemplos comparativos 1-2, el nivel del 245cb, no deseado, permaneció relativamente alto (aún aproximadamente en el 2,5%, base molar) durante un ciclo de 525 h. Tal como se ha

descrito anteriormente, en el Ejemplo comparativo 2, la selectividad de 245cb utilizando una alta concentración de catalizador fue inicialmente alta (por ejemplo de hasta el 60% en moles), pero disminuyó a menos del 2% después de aproximadamente 50 a 60 horas de tiempo de ciclo de reacción. La conversión de 1233xf permaneció constante en todo momento (del 95% en moles al 96% en moles).

5 Tal como se utilizan en el presente documento, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen el plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, cuando una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro se proporciona como un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferidos superiores y valores preferidos inferiores, debe entenderse que se divulgan específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite o valor preferido de intervalo superior y cualquier límite o valor preferido de intervalo inferior, independientemente de si los intervalos se divulgan por separado. Cuando se menciona un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, el intervalo incluye los puntos finales de los mismos, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo.

10
15 Los expertos en la(s) técnica(s) a la(s) que se refiere la presente invención deberán apreciar que cualquiera de las características descritas en el presente documento con respecto a cualquier aspecto y/o forma de realización particular de la presente invención se puede combinar con uno o más de cualquiera de las otras características de cualquier otro aspecto y/o forma de realización de la presente invención descritos en el presente documento. Dichas combinaciones se consideran parte de la presente invención contemplada por la presente divulgación.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de hidrofluoración que comprende hacer reaccionar una fluoroolefina con HF líquido anhidro para formar un fluoroalcano en la fase líquida en presencia de un catalizador de hidrofluoración en la zona de reacción de un reactor, estando constituido dicho reactor por un cuerpo de reactor que tiene una relación de longitud con respecto al diámetro de 2:1 o superior; una zona de reacción con agitación que contiene dicho catalizador de hidrofluoración, al menos una entrada para suministrar dicho HF y dicha fluoroolefina a la zona de reacción y al menos una salida para recuperar dicho fluoroalcano, en el que está dispuesto un agitador en la zona de reacción que comprende una pluralidad de palas unidas fijamente a un eje que puede accionarse por medio de un motor, extendiéndose dichas palas desde la parte inferior de la zona de reacción hasta la parte superior de la zona de reacción y extendiéndose dicho eje en un eje longitudinal desde el fondo del reactor hasta la parte superior del reactor, en el que dicho agitador se hace girar a una velocidad suficiente para formar dicho catalizador de hidrofluoración, para minimizar la canalización y para promover un remolino del líquido para permitir dicho mezclado del catalizador y la fluoroolefina con el HF para producir la aparición de una reacción de hidrofluoración con una conversión del 90% o superior y una selectividad del 90% o superior por ciclo catalítico y para evitar la sobrefluoración, haciéndose girar dicho agitador a una velocidad de rotación que varía de 1 rpm a 200 rpm, en el que el agitador incluye un agitador de múltiples palas con una pluralidad de palas de agitador desplazadas.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrofluoración se prepara *in situ* en la zona de reacción del reactor a partir de un precursor del catalizador de hidrofluoración.
3. El proceso según la reivindicación 2, en el que el precursor del catalizador de hidrofluoración y el HF líquido anhidro se cargan en la zona de reacción a una concentración de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración que varía del 10% en peso al 98% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 90% en peso al 2% en peso a una temperatura que varía de 70 °C a 130 °C, en el que dicho % en peso del peso total de HF líquido anhidro y el precursor del catalizador de hidrofluoración no supera el 100% en peso y en el que dicho precursor de catalizador de hidrofluoración y dicho HF líquido anhidro se agitan a una velocidad que varía de 1 rpm a 200 rpm.
4. El proceso según la reivindicación 3, en el que el precursor del catalizador de hidrofluoración y el líquido anhidro HF se cargan en la zona de reacción a una concentración de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración que varía del 40% en peso al 80% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 20 % en peso al 60% en peso;
- preferentemente en el que el precursor de catalizador de hidrofluoración y el HF líquido anhidro se cargan en la zona de reacción a una concentración de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración que varía del 50% en peso al 70% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 30% en peso al 50 % en peso;
- de forma más preferida en el que el precursor del catalizador de hidrofluoración y el HF líquido anhidro se cargan en la zona de reacción a una concentración de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración que varía del 55% en peso al 65% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 45% en peso al 35% en peso.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la relación de longitud con respecto al diámetro del reactor es de 4:1 o superior, preferentemente en el que la relación de longitud con respecto al diámetro del reactor es de 6:1 o superior, de forma más preferida en el que la relación de longitud con respecto al diámetro del reactor es de 10:1 o superior.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1- 5, en el que la velocidad de rotación del agitador varía de 10 a 125 rpm, preferentemente de 20 rpm a 75 rpm, de forma más preferida de 25 rpm a 50 rpm.
7. El proceso según la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la velocidad de rotación del agitador cuando el líquido anhidro HF y el precursor del catalizador de hidrofluoración se cargan en el reactor y cuando la fluoroolefina reacciona con el fluoruro de hidrógeno líquido anhidro para formar un fluoroalcano en la fase líquida en presencia de un catalizador de hidrofluoración varía independientemente de 10 a 125 rpm, preferentemente de 20 a 75 rpm, de forma más preferida de 25 a 50 rpm.
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción de hidrofluoración se lleva a cabo a una temperatura que varía de 70 °C a 130 °C.
9. Un proceso de hidrofluoración que comprende: (a) cargar HF líquido anhidro y un precursor de catalizador de hidrofluoración constituido por pentahaluro de antimonio en la zona de reacción de un reactor a una concentración de dicho precursor de catalizador de hidrofluoración que varía del 10% en peso al 98% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 90% en peso al 2% en peso a una temperatura que varía de 70 °C a 130 °C, en el que dicho % en peso del total de HF líquido anhidro y precursor del catalizador de hidrofluoración no supera el 100% en peso para formar un catalizador de hidrofluoración y (b) a continuación hacer reaccionar una fluoroolefina con HF líquido anhidro para formar un fluoroalcano en la fase líquida en presencia de dicho catalizador de hidrofluoración preparado en la etapa (a) en la zona de reacción de un reactor según la reivindicación 1, en el que el

agitador se hace girar a una velocidad de rotación suficiente para formar el catalizador de hidrofluoración, para minimizar la canalización y promover un remolino del líquido para permitir dicho mezclado del catalizador y fluoroolefina con el fluoruro de hidrógeno para producir la aparición de una reacción de hidrofluoración con una conversión del 90% o superior y una selectividad del 90% o superior por ciclo catalítico y evitar la sobrefluoración, y en el que dicho agitador se hace girar a una velocidad que varía de 1 rpm a 200 rpm, y en el que la temperatura de la zona del reactor durante dicha reacción varía de 70 °C a 130 °C.

10. El proceso según la reivindicación 9, en el que el precursor del catalizador de hidrofluoración y el líquido anhidro HF se cargan en la zona de reacción a una concentración que varía del 40% en peso al 80% en peso de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 20% en peso al 60% en peso;

preferentemente en el que el precursor del catalizador de hidrofluoración y el HF líquido anhidro se cargan en la zona de reacción a una concentración de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración que varía del 50% en peso al 70% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 30% en peso al 50% en peso;

de forma más preferida en el que el precursor del catalizador de hidrofluoración y el HF líquido anhidro se cargan en la zona de reacción a una concentración de dicho precursor del catalizador de hidrofluoración que varía del 55% en peso al 65% en peso y una concentración del HF líquido anhidro que varía del 45% en peso al 35% en peso.

11. El proceso según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que la relación de longitud con respecto al diámetro del reactor es de 4:1 o superior, preferentemente en el que la relación de longitud con respecto al diámetro del reactor es de 6:1 o superior, de forma más preferida en el que la relación de longitud con respecto al diámetro del reactor es de 10:1 o superior.

12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 9-11 en el que la velocidad de rotación del agitador en la etapa (a) y en la etapa (b) varía independientemente de 10 a 125 rpm, preferentemente en el que la velocidad de rotación del agitador en la etapa (a) y en la etapa (b) varía independientemente de 20 a 75 rpm, de forma más preferida en el que la velocidad de rotación del agitador en la etapa (a) y en la etapa (b) varía independientemente de 25 a 50 rpm.

13. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 9 en el que:

la fluoroolefina es 1233xf y el fluoroalcano es 244bb; o

el cuerpo del reactor tiene un interior revestido con un fluoropolímero, preferentemente en el que el revestimiento de fluoropolímero es un revestimiento suelto reemplazable; o

el reactor además comprende un controlador en comunicación con el motor, en el que el controlador está configurado para hacer girar el agitador a una velocidad suficiente para promover un remolino del líquido para permitir dicho mezclado del catalizador y la fluoroolefina con el fluoruro de hidrógeno para producir la aparición de la reacción de hidrofluoración y mantenerla con más del 90% de conversión y más del 90% de selectividad por ciclo catalítico y para minimizar la canalización.

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

a) proporcionar una composición de partida que comprende al menos un compuesto que tiene una estructura seleccionada de entre las fórmulas I, II y III:

$CX_2=CCl-CH_2X$ (Fórmula I)

$CX_3-CCl=CH_2$ (Fórmula II)

$CX_3-CHCl-CH_2X$ (Fórmula III)

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

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

c) hidrofluorar dicha primera composición intermedia que comprende 1233xf con HF en presencia de un catalizador de hidrofluoración según el proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 9 para producir 244bb y

d) deshidroclorar al menos una porción de dicho 244bb para producir un producto de reacción que comprende 1234yf;

preferentemente en el que en la etapa c menos del 2% en peso de 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (245cb) está presente adicionalmente con 244bb y en el que el 244bb se separa de 245cb antes de someter el 244bb a deshidrocloración.

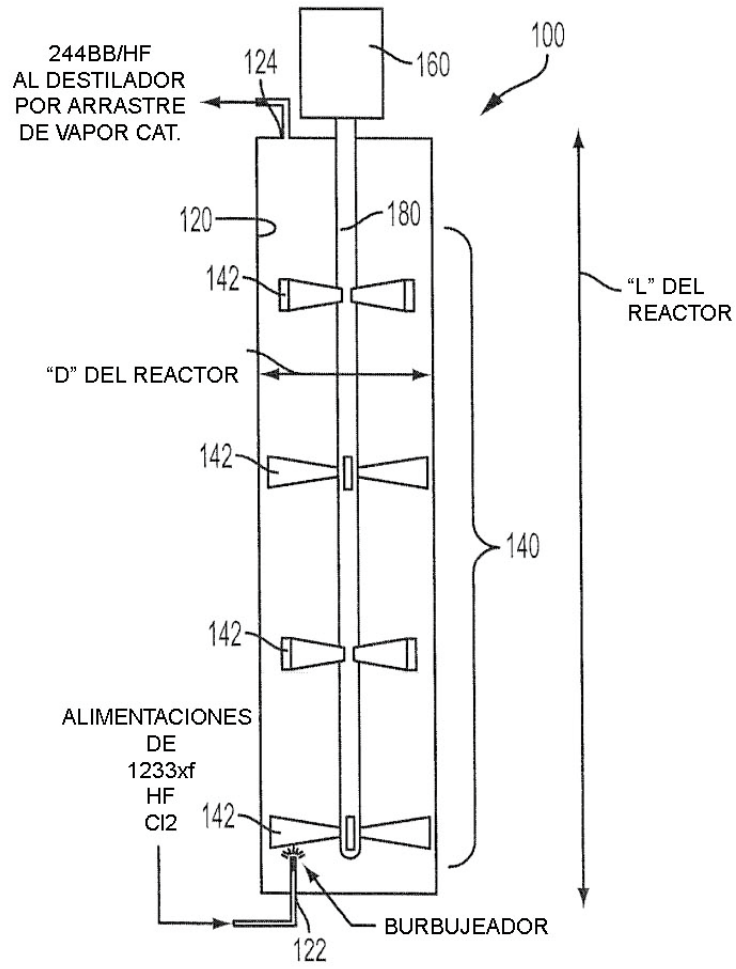


FIG. 1

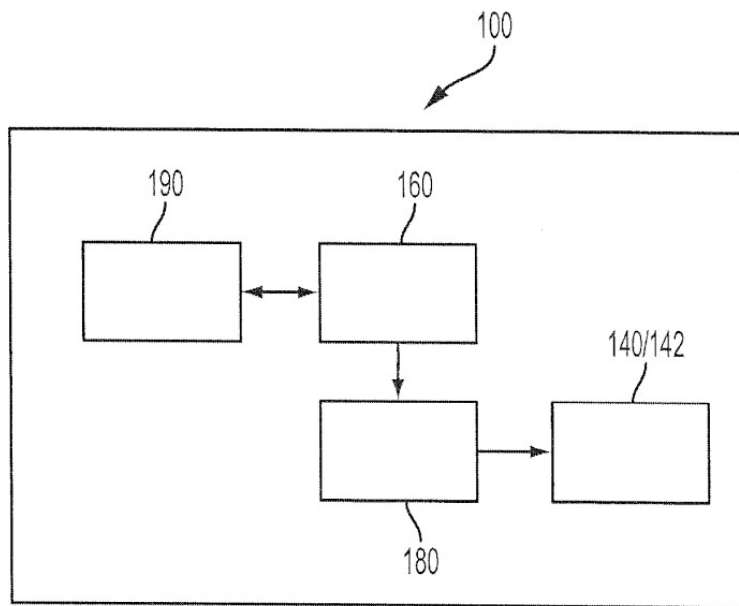


FIG. 2