

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 079**

51 Int. Cl.:

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09832509 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2379474**

54 Título: **Isomerización de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

12.12.2008 US 122218 P

08.12.2009 US 633420

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

07.04.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road
Morristown, NJ 07960, US**

72 Inventor/es:

**HULSE, RYAN;
SINGH, RAJIV R.;
POKROVSKI, KONSTANTIN;
TUNG, HSUEH SUNG;
MERKEL, DANIEL;
WANG, HAIYOU y
VAN DER PUY, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 533 079 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

Isomerización de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Antecedentes de la invención

5 Los productos químicos a base de clorofluorocarbonos (CFC, por sus siglas en inglés) han encontrado un amplio uso en la industria en una variedad de diferentes aplicaciones incluyendo como refrigerantes, propelentes de aerosol, agentes formadores de burbujas y disolventes, entre otros usos. Sin embargo, el uso de ciertos CFC reductores del ozono se ha restringido a favor de productos químicos comercialmente más aceptables. Un ejemplo es el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (de ahora en adelante "1233zd"), que presenta dos isómeros (1233zd(Z) y 1233zd(E)). Debido a las diferentes propiedades físicas entre los dos isómeros, 1233zd(E) puro, 1233zd(Z) puro o ciertas mezclas de los dos isómeros pueden ser adecuados para aplicaciones particulares como refrigerantes, propelentes, agentes formadores de burbujas, disolventes o para otros usos. Hay una necesidad de procedimientos que proporcionen de manera selectiva uno o ambos de los isómeros comercialmente deseables de 1233zd.

Sumario de la invención

15 La presente invención proporciona un procedimiento para la conversión entre 1233zd(Z) y 1233zd(E). En una realización, el procedimiento incluye proporcionar una corriente de alimentación que consiste esencialmente en 1233zd(E) o una mezcla de 1233zd(E) y 1233zd(Z) con menos de 5% en peso de 1233zd(Z). El procedimiento también incluye la etapa de poner en contacto la corriente de alimentación con una superficie calentada que se mantiene entre 150°C y 400°C. La corriente de alimentación se pone en contacto con la superficie calentada durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una porción del 1233zd(E) en 1233zd(Z) para producir una corriente de producto. La corriente de producto se trata después en una operación de separación para separar los isómeros (E) y (Z) entre sí.

20 En otra realización, la corriente de alimentación consiste esencialmente en 1233zd(Z) o una mezcla de 1233zd(E) y 1233zd(Z) que tiene más de 15% en peso de 1233zd(Z). El procedimiento también incluye la etapa de poner en contacto la corriente de alimentación con una superficie calentada que se mantiene entre 50°C y 350°C. La corriente de alimentación se pone en contacto con la superficie calentada durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una porción del 1233zd(Z) en 1233zd(E) para producir una corriente de producto. Se trata después la corriente de producto en una operación de separación para separar los isómeros (E) y (Z) entre sí.

25 En cada una de las realizaciones ya descritas, la superficie calentada incluye una superficie externa de un material de empaquetamiento. El material de empaquetamiento es acero inoxidable o es un material catalítico que comprende: un óxido de metal, un óxido de metal halogenado, un haluro de metal de ácido de Lewis o un metal de valencia cero o una mezcla o aleación de los mismos.

Descripción detallada

30 Debido a que se conoce que muchos CFC son compuestos reductores del ozono, el uso de estos compuestos se ha restringido a favor de productos químicos que sean más comercialmente aceptables. En algunos casos, se ha encontrado que son eficaces compuestos de CFC alternativos y más compatibles con el medio ambiente. Como un ejemplo, se ha encontrado que 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (de ahora en adelante "1233zd") presenta una amplia variedad de usos, por ejemplo como: agente de transferencia de calor, como agente espumante y como un disolvente, entre otros usos. Las publicaciones de patente de EE.UU. Nos. 2008/0098755, titulada "Heat Transfer Methods Using Heat Transfer Compositions Containing Trifluoromonochloropropene," y 2008/0207788, titulada "Foaming Agents, Foamable Compositions, Foams and Articles Containing Fluorine Substituted Halogens and Methods of Making the Same" y la Patente de EE.UU. N° 6.362.383, titulada "Hydro-Fluorination of Chlorinated Hydrocarbons" describen ejemplos de dichos usos. Se puede producir 1233zd por una serie de métodos diferentes. Por ejemplo, la solicitud de patente N° 61/047.613, titulada "Process for Dehydrofluorination of 3-chloro-1,1,1,3-tetrafluoropropane to 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene"; las patentes de EE.UU. N° 5.710.352, titulada "Vapor Phase Process for Making 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene," 6.111.150, titulada "Method for Producing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane," y 6.844.475, titulada "Low Temperature Production of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFC-1233ZD)" describen diversos métodos para preparar 1233zd. La patente europea EP 0939071 A1 describe la preparación de una mezcla de cis- y trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

35 El 1233zd presenta dos isómeros con diferentes propiedades físicas. Como un ejemplo de las diferentes propiedades entre los dos isómeros, 1233zd(Z) presenta un punto de ebullición de aproximadamente 38°C, mientras 1233zd(E) presenta un punto de ebullición de aproximadamente 19°C. En algunas aplicaciones, es deseable usar 1233zd(E) puro, 1233zd(Z) puro, una mezcla particular de los isómeros (Z) y (E) o una mezcla particular de uno o ambos de los isómeros 1233zd y otro compuesto para controlar las propiedades de la disolución. Por ejemplo, en algunas aplicaciones de disolvente, es deseable tener un punto de ebullición relativamente alto. En algunas de tales aplicaciones, 1233zd(Z) puro puede presentar más propiedades físicas deseables (por ejemplo, un punto de ebullición superior) que 1233zd(E) puro o mezclas de los dos isómeros 1233zd.

En algunas reacciones de isomerización de la técnica anterior, se usan reactivos (definidos en la presente memoria

como cualquier material químicamente reactivo, es decir no el propio 1233zd o los diversos catalizadores descritos en la presente memoria) para facilitar la isomerización del 1233zd. Por ejemplo, en una reacción de isomerización de la técnica anterior se añade bromo a 1233zd(E) para isomerizar 1233zd. En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, la reacción de isomerización está exenta de reactivo o no requiere el uso de ningún reactivo.

5 Como se describe además a continuación, en algunas realizaciones la ausencia de reactivos facilita la producción de 1233zd puro y más en particular puede facilitar la producción de 1233zd(Z) puro y 1233zd(E) puro.

Como se describe además a continuación, en la invención presente la corriente de alimentación consiste esencialmente en 1233zd(Z), 1233zd(E) o una mezcla de los mismos. Así, en algunas realizaciones las corrientes de alimentación pueden contener materiales distintos de 1233zd(Z) o 1233zd(E). Por ejemplo, la corriente de alimentación puede contener menos de 5% en peso (al menos 95% en peso de 1233zd), menos de 3% en peso (al menos 97% en peso de 1233zd), menos de 2% en peso (al menos 98% en peso de 1233zd), menos de 1,5% en peso (al menos 98,5% en peso de 1233zd) o menos de 1% en peso (al menos 99% en peso de 1233zd) de otros compuestos tales como: hidrofluorocarbonos, hidroclicorocarbonos, hidrocliclorofluorocarbonos, olefinas halogenadas u otros compuestos. Algunos de estos compuestos pueden ser subproductos o compuestos no reaccionados de la producción del 1233zd. En algunas realizaciones, estos compuestos no afectan de manera significativa a las reacciones de isomerización descritas en la presente memoria. En otras realizaciones, algunos de estos compuestos pueden reaccionar con el 1233zd o con otros compuestos dentro de una reacción de isomerización y en el procedimiento pueden afectar al rendimiento o a la pureza de una corriente de producto de la reacción de isomerización.

Según algunas realizaciones de la invención, se proporciona un método para conversión entre los isómeros (Z) y (E) de 1233zd. El método incluye una reacción de isomerización que presenta un equilibrio termodinámico en el que está presente una relación de equilibrio de isómero (E) a isómero (Z). Como se indica por los ejemplos descritos a continuación, la relación de equilibrio puede variar dependiendo de ciertas condiciones de reacción, incluyendo la temperatura, el tipo y la configuración del recipiente del reactor y/o la presencia de uno o más catalizadores. Si la relación de isómero Z a E es mayor que la relación de equilibrio, entonces al menos una porción del 1233zd(Z) se convierte en 1233zd(E). En otras realizaciones en que la relación de isómero Z a E es menor que la relación de equilibrio, al menos una porción del 1233zd(E) se convierte en 1233zd(Z).

En algunas realizaciones, la superficie calentada incluye el interior de un recipiente del reactor, además de la superficie calentada incluyendo una superficie externa de un material de empaquetamiento, como se describió anteriormente, por ejemplo un material de empaquetamiento que se empaqueta en un recipiente de reacción. En algunas realizaciones, el recipiente del reactor es un recipiente de reactor discontinuo que se puede cargar con la corriente de alimentación. En algunas de tales realizaciones, la corriente de alimentación se puede sellar en el reactor discontinuo y, después de un tiempo suficiente, se hace pasar para isomerizar la cantidad deseada de 1233zd, el recipiente del reactor se puede abrir para retirar la corriente de producto. En otras realizaciones, el recipiente del reactor es un recipiente del reactor de tipo continuo, por ejemplo un recipiente del reactor con una primera abertura y una segunda abertura y una vía de fluido entre la primera y la segunda abertura. La corriente de alimentación se alimenta al recipiente de reactor a través de la primera abertura y se hace pasar por el recipiente del reactor a una velocidad suficiente para isomerizar la cantidad deseada de 1233zd. La corriente de producto resultante sale de la segunda abertura. En un ejemplo, el recipiente del reactor es un recipiente del reactor alargado (por ejemplo, un tubo MONEL™) con la primera abertura en un primer extremo y la segunda abertura en un segundo extremo.

En algunas realizaciones, el recipiente del reactor puede estar empaquetado parcialmente o totalmente con material de empaquetamiento, por ejemplo con un empaquetamiento de acero inoxidable. En algunas realizaciones, la superficie relativamente grande del material de empaquetamiento puede facilitar la reacción de conversión entre los isómeros (E) y (Z). También se pueden disponer estructuras de soporte que soporten el material de empaquetamiento en o sobre el recipiente del reactor. Por ejemplo, el material de empaquetamiento puede estar soportado por una malla u otra estructura que esté dispuesta debajo, alrededor de y/o dentro de, el material de empaquetamiento. La estructura de soporte puede comprender el mismo material que el material de empaquetamiento (por ejemplo, acero inoxidable), níquel o cualquier otro material adecuado.

Los materiales de empaquetamiento pueden ser materiales catalíticos que comprendan: un óxido de metal, un óxido de metal halogenado, un haluro de metal de ácido de Lewis, metales de valencia cero o una mezcla o aleación de los mismos.

En el caso de que el catalizador incluya un óxido de metal o un catalizador de metal halogenado, puede comprender un metal de transición con un número atómico de 21 a 57, metales del Grupo IIIA con un número atómico de desde 13 a 81, metales del Grupo VA con un número atómico de desde 51 a 83, metales de tierras raras tales como cerio, metales alcalinos del Grupo IA con un número atómico de desde 3 a 36, metales alcalino-térreos del Grupo IIA con un número atómico de desde 12 a 56 o cualquier mezcla adecuada o aleación de estos metales.

En el caso de que el catalizador incluya un haluro de metal de ácido de Lewis, puede comprender metales de transición con un número atómico desde 21 a 57, metales del Grupo IIIA con un número atómico de desde 13 a 81, metales del Grupo VA con un número atómico de desde 51 a 83, metales de tierra raras tales como cerio, metales

alcalinos del Grupo IA con un número atómico de desde 3 a 37, metales alcalino-térreos del Grupo IIA con un número atómico de desde 12 a 56 o cualquier mezcla adecuada o aleación de estos metales.

Ejemplos específicos de catalizadores adecuados son AlF_3 , Cr_2O_3 , Cr_2O_3 fluorado, óxido de circonio y versiones halogenadas del mismo o un óxido de aluminio y versiones halogenadas del mismo. Además, los catalizadores se pueden activar previamente a su uso. Ejemplos de procedimientos de activación para diversos catalizadores adecuados se pueden encontrar en la Publicación de patente de EE.UU. N° 2008-0103342, titulada "Processes for Geometric Isomerization of Halogenated Olefins".

La corriente de alimentación se puede alimentar al recipiente del reactor en la fase vapor. Alternativamente, se alimenta la corriente de alimentación al recipiente del reactor en la fase líquida y la temperatura de la superficie calentada dentro del recipiente del reactor produce que se vaporize la corriente de alimentación. Ejemplos de temperaturas adecuadas para la superficie calentada dentro del recipiente del reactor son entre 50°C y 400°C, entre 50°C y 350°C, entre 100°C y 350°C, entre 150°C y 350°C, entre 200°C y 300°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 100°C, aproximadamente 150°C, aproximadamente 200°C, aproximadamente 250°C o aproximadamente 300°C.

La presión en el recipiente del reactor durante la reacción de isomerización puede estar a la presión atmosférica o ligeramente superior a la presión atmosférica o puede estar entre la presión atmosférica y 2.068 kPa (300 psi), entre la presión atmosférica y 1.379 (200 psi) o entre la presión atmosférica y 689 kPa (100 psi). En recipientes de reactor de tipo continuo, la corriente de alimentación se puede alimentar a presión ligeramente por encima de la presión atmosférica o dentro de cualquiera de los intervalos de presión elevada especificados anteriormente o se puede alimentar la corriente de alimentación al recipiente del reactor por debajo de la presión atmosférica y la salida del recipiente del reactor se puede poner a vacío.

En la realización de la invención, que comprende un método para convertir 1233zd(E) en 1233zd (Z), la corriente de alimentación se pone en contacto con una superficie calentada durante una cantidad suficiente de tiempo de manera que esté presente la cantidad deseada de 1233zd (Z) en la corriente de producto. En algunas realizaciones, la corriente de producto consiste esencialmente en 1233zd (Z) y 1233zd (E). La cantidad de 1233zd (Z) en la corriente de producto puede ser mayor que 5% en peso, mayor que 7% en peso, mayor que 9% en peso, mayor que 10% en peso, mayor que 12% en peso, mayor que 15% en peso, entre 5% en peso y 20% en peso, entre 5% en peso y 17% por ciento en peso, entre 5% en peso y 15% en peso, entre 5% en peso y 12% en peso o aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 7% en peso, aproximadamente 9% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 12% en peso o aproximadamente 15% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad de 1233zd (Z) en la corriente de producto corresponde a la relación de equilibrio de 1233zd (Z), mientras en otras realizaciones la cantidad de 1233zd (Z) corresponde a menos de la relación de equilibrio de 1233zd (Z).

En la realización de la invención, que comprende un método para convertir 1233zd (Z) y 1233zd (E), la corriente de alimentación consiste esencialmente en 1233zd (Z) o una mezcla de isómeros (E) y (Z) con más de 15% en peso de 1233zd (Z). Preferiblemente, la corriente de alimentación tiene más de 25% en peso de 1233zd (Z), más de 50% en peso de 1233zd (Z), más de 75% en peso de 1233zd (Z), más de 85% en peso de 1233zd (Z), más del 90% en peso de 1233zd (Z) o más de 95% en peso de 1233zd (Z). Se pone en contacto la corriente de alimentación con una superficie calentada durante una cantidad de tiempo suficiente de manera que la cantidad deseada de 1233zd (E) esté presente en la corriente de producto. En algunas realizaciones, la corriente de producto consiste esencialmente en 1233zd (Z) y 1233zd (E). La cantidad de 1233zd (E) en la corriente de producto puede ser mayor que 15% en peso, mayor que 25% en peso, mayor que 40% en peso, mayor que 50% en peso, mayor que 55% en peso, mayor que 60% en peso, mayor que 70% por ciento en peso, mayor que 80% en peso, mayor que 90% en peso o mayor que 95% en peso. En algunas realizaciones, el % en peso de 1233zd (E) en la corriente de producto es aproximadamente 55% en peso, aproximadamente 60% en peso, aproximadamente 65% en peso o aproximadamente 70% en peso. En algunas realizaciones preferidas, el % en peso de 1233zd (E) en la corriente de producto es al menos 1% en peso, al menos 3% en peso, al menos 5% en peso, al menos 7% en peso, al menos 9% en peso, al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso, al menos 30% en peso, al menos 40% en peso, al menos 50% en peso, al menos 75% en peso, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso, al menos 90% en peso o al menos 95% en peso, mayor que el % en peso de 1233zd (E) en la corriente de alimentación. En algunas realizaciones, la cantidad de 1233zd (Z) en la corriente de producto está entre 5% en peso y 50% en peso, entre 10% en peso y 40% en peso o entre 20% en peso y 40% en peso. En algunas realizaciones, la cantidad de 1233zd (E) en la corriente de producto corresponde a la relación de equilibrio de 1233zd (E), mientras en otras realizaciones la cantidad de 1233zd (E) corresponde a menos de la relación de equilibrio de 1233zd (E).

En algunas realizaciones de la invención, un método para conversión entre (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, comprende proporcionar una corriente de alimentación vaporizada que comprende o que consiste esencialmente en uno o los dos isómeros de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. La corriente de alimentación tiene una primera relación de isómero (E) a isómero (Z). Como se discute en la presente memoria, se puede usar un recipiente de reacción de temperatura controlada que incluya una superficie interior, una primera abertura, una segunda abertura, una vía que conecte de manera fluida la primera y la segunda abertura y un material de empaquetamiento dispuesto en la vía. La superficie calentada puede incluir la superficie interior y el material de empaquetamiento que pone en contacto la corriente de alimentación con la superficie calentada que se

mantiene a una temperatura deseada. La temperatura deseada puede ser cualquiera de los intervalos de temperatura mencionados en la presente memoria, por ejemplo entre 50°C y 350°C. La corriente de alimentación puede estar en contacto con la superficie calentada durante un periodo de tiempo suficiente para convertir la corriente de alimentación en una corriente de producto con una segunda relación de isómero (E) a (Z).

5 Debido a que los métodos descritos anteriormente incluyen reacciones de equilibrio, las corrientes de producto comprenderán una mezcla de ambos isómeros de 1233zd. Sin embargo, debido a diferentes propiedades físicas (por ejemplo, diferentes puntos de ebullición), los dos isómeros se pueden separar entre sí usando un procedimiento de separación. Por ejemplo, la corriente de producto de cualquiera de los métodos anteriores se puede alimentar directamente a una operación de destilación adecuada. En otras realizaciones, la corriente de producto se alimenta por una operación unitaria intermedia previamente a ser alimentada a la columna de destilación o se almacena previamente a ser alimentada a través de la columna de destilación. En algunas realizaciones, el procedimiento de destilación proporciona corrientes de producto separadas sustancialmente puras, o puras, de 1233zd (Z) y 1233zd (E). En el caso de que sólo sea comercialmente deseable una de las corrientes de producto separadas de (Z) o (E), se puede volver a reciclar todo o una porción de la corriente de producto separada, indeseable, a un procedimiento de isomerización.

En algunas realizaciones en que las corrientes de producto de los métodos anteriores comprenden compuestos adicionales distintos de los isómeros de 1233zd, los compuestos adicionales pueden presentar propiedades similares (por ejemplo, puntos de ebullición) para uno de los isómeros (Z) o (E) que pueden producir que se capturen los compuestos adicionales en cualquiera o las dos de las corrientes de producto (Z) o (E). En tales realizaciones, la corriente o las corrientes de productos (Z) o (E) con los compuestos adicionales pueden ser útiles para aplicaciones particulares. En otras realizaciones, la corriente o las corrientes de producto con los compuestos adicionales se pueden desechar, una porción de la corriente o las corrientes de producto con los compuestos adicionales se puede reciclar a la corriente de alimentación por uno de los métodos de isomerización y/o una porción de la corriente o las corrientes de producto se puede enviar a una operación unitaria adicional que separará el 1233zd de uno o todos los compuestos adicionales. En otras realizaciones, los compuestos adicionales pueden presentar propiedades que difieren de ambos el 1233zd (Z) y 1233zd (E), permitiendo que se separen el 1233zd (Z), el 1233zd (E) y los compuestos adicionales que se tienen que separar en tres o más corrientes de producto.

Además, en algunos métodos para producir 1233zd, la corriente de producto incluye los dos isómeros (Z) y (E) junto con subproductos y materiales no reaccionados. En algunas de dichas realizaciones, se usa una operación de separación (por ejemplo, una operación de destilación) para separar las corrientes de producto (Z) y (E) entre sí, pero muchos de los subproductos y los materiales no reaccionados presentan puntos de ebullición y/u otras propiedades que producen que se capture al menos una porción de los subproductos y materiales no reaccionados en una de las corrientes de producto, por ejemplo en la corriente de producto 1233zd (E). En dichas realizaciones, se puede capturar la corriente de producto 1233zd (E) para otros usos y se puede usar la corriente de producto 1233zd (Z) puro o sustancialmente puro como la corriente de alimentación por uno de los métodos de isomerización descritos anteriormente para producir una corriente de producto que consiste esencialmente en una mezcla de (E) y 1233zd(Z). Como se describió anteriormente, la corriente de producto del método de isomerización se puede alimentar después a un procedimiento de separación para proporcionar corrientes de producto separadas para los isómeros (Z) y (E).

En algunas realizaciones, se conecta una operación de producción de 1233zd directamente o indirectamente con una primera operación de separación para separar el isómero (Z), el isómero (E) y los subproductos y materiales no reaccionados. La primera operación de separación puede estar conectada directamente o indirectamente con una operación de isomerización, que a su vez puede estar conectada directamente o indirectamente con una segunda operación de separación. Como se usa la presente memoria, "conectado indirectamente" incluye tanto estar conectado vía otra operación unitaria como realizaciones en que se almacena la corriente de producto durante un tiempo previo a ser alimentado a la siguiente operación.

Ejemplo 1

Se alimenta una muestra de 1233zd (E) puro al 99,9% a través de un tubo MONEL™ que se empaquetó con AlF_3 . Se mantuvo el tubo a una temperatura de 200°C mediante un horno. Se hizo pasar el 1233zd(E) por el tubo a presión cercana a la ambiente y se capturó a medida que salía del tubo en un cilindro que se enfrió en nieve carbónica. Después, se hizo pasar de nuevo el mismo material de partida por el tubo con el horno fijado a 300°C. Después de cada prueba de temperatura se tomó una muestra del material capturado y se analizó mediante GC. La muestra que se hizo pasar por el AlF_3 a 200°C se había convertido en 1233zd(Z) al 4,4% y aún estaba clara. La muestra que se hizo pasar por el catalizador a 300°C era de color ligeramente amarillo y se había convertido en 1233zd(Z) al 10,8%.

Ejemplo 2

Se hizo pasar una muestra de 1233zd (E) puro al 99,9% a través de un tubo MONEL™ que se empaquetó con 206 g de empaquetamiento de acero inoxidable. Se calentó el tubo a 300°C en un horno y se hizo pasar el 1233zd(E) por el tubo y se recogió a la salida del tubo en un cilindro enfriado en nieve carbónica. Se recicló el material recogido a

través del tubo de reacción para investigar si se había conseguido el equilibrio térmico. El reciclado del material recogido se realizó durante un total de 4 pases por el tubo de reacción. Se tomaron muestras después de cada pase y el análisis de esas muestras se proporciona en la Tabla 1. Todas las muestras recogidas en este experimento fueron de color claro. Este ejemplo muestra que es posible convertir 1233zd(E) de manera térmica en 1233zd(Z) con un rendimiento muy alto.

5

Tabla 1

	Porcentaje de Área mediante GC		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otro
Inicial	99,9	-	0,1
1 ^{er} Pase	97,8	2,1	0,1
2 ^o Pase	95,7	4,2	0,1
3 ^{er} Pase	94,4	5,5	0,1
4 ^o Pase	93,3	6,6	0,2

Ejemplo 3

Se realizó conversión de 1233zd(E) en 1233zd(Z) usando un reactor MONEL™ (DI 5 cm (2 pulgadas)), longitud 80 cm (32 pulgadas) provisto de un precalentador MONEL™ (DI 2,5 cm (1 pulgada)), longitud 80 cm (32 pulgadas) que se cargó con malla de Níquel para mejorar la transferencia de calor. Se cargó el reactor con 1,5 l de catalizador de Cr₂O₃ fluorado, peletizado. Se puso malla de Níquel en la parte de arriba y en la parte de abajo del reactor para soportar el catalizador. Se insertó un termopar multipunto en el centro del reactor. Se introdujo 1233zd(E) al 99,9% puro en el reactor a una velocidad de 0,36 kg/h (0,8 lb/h). Se vaporizó la alimentación previamente a entrar en el precalentador del reactor. La temperatura del reactor para este experimento se fijó a 250°C. El gradiente de temperatura por todo el reactor nunca excedió de 3-5°C. Se tomaron muestras de los productos de reacción cada hora y el análisis GC de esas muestras se proporciona en la Tabla 2.

10

15

Tabla 2

Reacción tiempo (h)	Porcentaje de Área mediante GC		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otro
1	90,34	8,56	1,10
2	90,47	8,62	0,91
3	90,63	8,50	0,87
4	90,16	8,96	0,88
5	90,17	8,95	0,87
6	90,11	9,01	0,89
7	90,13	8,98	0,89
8	90,11	9,00	0,89
9	90,13	8,98	0,89
10	90,41	8,69	0,90

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 3 excepto que la temperatura de la reacción se fijó a 300°C. El gradiente de temperatura por todo el reactor nunca excedió de 3-5°C. Se tomaron muestras de los productos de reacción cada hora y el análisis GC de esas muestras se proporciona en la Tabla 3.

20

Tabla 3

Reacción			
tiempo (h)	Porcentaje de Área mediante GC		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otro
1	88,95	9,35	1,70
2	87,78	9,76	2,45
3	87,59	9,90	2,52
4	87,53	10,00	2,46
5	87,46	9,97	2,57
6	87,50	10,06	2,44
7	87,51	9,97	2,52
8	87,37	10,22	2,41
9	87,62	10,02	2,36
10	87,45	10,12	2,43

Ejemplo 5

5 Se realizó conversión de 1233zd(Z) en 1233zd(E) usando un reactor MONEL™ (DI 5 cm (2 pulgadas), longitud 80 cm (32 pulgadas) equipado con un precalentador MONEL™ (DI 25 cm (1 pulgada), longitud 80 cm (32 pulgadas) que se cargó con malla de Níquel para mejorar la transferencia de calor. Se cargó el reactor con 1,5L de catalizador de Cr₂O₃ fluorado peletizado. Se puso malla de Níquel en la parte de arriba y en la parte de abajo del reactor para soportar el catalizador. Se insertó un termopar multipunto en el centro del reactor. Se introduzco una alimentación que contenía aproximadamente 10,0% en peso de 1233zd(E) y 86,3% en peso de 1233zd(Z) en el reactor a la velocidad de 0,32 kg/h de (0,7 libras/h). Se vaporizó la alimentación previamente a entrar en el precalentador del reactor. La temperatura del reactor para este experimento se varió entre 100°C y 200°C. El gradiente de temperatura por todo el reactor nunca excedió de 3-5°C. Se tomaron muestras de los productos de reacción cada hora y el análisis GC de esas muestras se proporciona en la Tabla 4.

Tabla 4

Reacción			
Temperatura °C	Porcentaje de Área mediante GC		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otros
Inicial	10,0	86,3	3,7
103	69,6	27,9	2,5
104	69,8	27,9	2,4
128	70,2	27,6	2,2
128	65,0	32,8	2,2
128	62,8	35,0	2,2
128	60,9	36,9	2,2
151	60,8	37,1	2,1
151	61,8	36,2	2,0
151	62,4	35,6	2,0

(continuación)

Temperatura °C	Porcentaje de Área mediante GC		
	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otros
151	58,9	39,0	2,1
181	62,2	35,8	2,0
199	68,3	29,4	2,3

Ejemplo comparativo

5 Se purgó un recipiente de presión de vidrio de 110 ml con nitrógeno para retirar aire y se cargó con 13,75 g de 1233zd(E) puro al 99,7% y 0,07 g de bromo (0,4% en moles relativo a 1233zd(E)). Se irradió la mezcla a temperatura ambiente con una luz de amplio espectro de 60-W durante 17,75 horas. El análisis indicó 1233zd(E) al 95,85% y 3,57% del 1233zd(Z). Se repitió el experimento excepto que se usó 2% en moles de bromo relativo a 1233zd(E). Después de irradiación durante 22 horas, el análisis mostró 95,1% del isómero (E) y 3,27% del isómero (Z). Así, experimentalmente la relación termodinámica es aproximadamente 95,5% de isómero (E) y 3,4% de isómero (Z). Para confirmar esto, se combinaron 14,86 g de una mezcla constituida por 89,5% de 1233zd(E) y 10,2% de 1233zd(Z) con 0,4 g de bromo y se irradió la mezcla como anteriormente durante 19 horas. El análisis indicó 95,5% de 1233zd(E) y 3,2% de 1233zd(Z). El uso del bromo reactivo en este Ejemplo Comparativo contrasta con los Ejemplos 1-5, que son reacciones de isomerización que no requieren reactivos.

15 Sin más elaboración, se cree que un experto en la materia, usando la descripción precedente, puede utilizar la presente invención en su más amplia extensión. Las realizaciones específicas preferidas, precedentes, se tienen que interpretar, por lo tanto, como simplemente ilustrativas y no limitativas del resto de la descripción de ningún modo en absoluto. En lo anterior, todas las temperaturas se presentan no corregidas en grados Celsius y, todas las partes y los porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro modo.

20 A partir de la descripción anterior, un experto en la materia puede determinar las características esenciales de esta invención y, sin apartarse del alcance de la misma, puede realizar diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a diversos usos y condiciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para convertir (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que comprende:
- 5 proporcionar una corriente de alimentación que consiste esencialmente en (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno o una mezcla de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con menos de 5% en peso de (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- poner en contacto la corriente de alimentación con una superficie calentada que se mantiene entre 150°C y 400°C durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una porción del (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para producir una corriente de producto y
- 10 destilar la corriente de producto para separar los isómeros (E) y (Z) entre sí, en la que la superficie calentada incluye la superficie exterior de un material de empaquetamiento y el material de empaquetamiento es acero inoxidable o un material catalítico que comprende: un óxido de metal, óxido de metal halogenado, un haluro de metal de ácido de Lewis o un metal de valencia cero o una mezcla o aleación de los mismos.
2. Un método para convertir (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, que comprende:
- 15 proporcionar una corriente de alimentación que consiste esencialmente en (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno o una mezcla de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con más de 15% en peso de (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno;
- poner en contacto la corriente de alimentación con una superficie calentada que se mantiene entre 50°C y 350°C durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una porción del (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para producir una corriente de producto y
- 20 destilar la corriente de producto para separar el (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno entre sí, en la que la superficie calentada incluye la superficie exterior de un material de empaquetamiento y el material de empaquetamiento es acero inoxidable o un material catalítico que comprende: un óxido de metal, óxido de metal halogenado, un haluro de metal de ácido de Lewis o un metal de valencia cero o una mezcla o aleación de los mismos.
- 25 3. El método según la reivindicación 1, en el que la corriente de producto presenta entre 5% en peso y 17% en peso de (Z)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
4. El método según la reivindicación 2, en el que la cantidad de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la corriente de producto es al menos 5 puntos en porcentaje mayor que el % en peso de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la corriente de alimentación.
- 30 5. El método según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además la etapa de proporcionar un recipiente de reacción de temperatura controlada que incluye una superficie interior, una primera abertura, una segunda abertura, una vía que conecta de manera fluida la primera y segunda abertura y un material de empaquetamiento dispuesto en la vía, en el que la superficie calentada incluye la superficie interior y el material de empaquetamiento.
- 35 6. El método según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la corriente de alimentación se ha vaporizado antes de la etapa de puesta en contacto de la corriente de alimentación con la superficie calentada.
7. El método según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material catalítico es AlF_3 , Cr_2O_3 fluorado o Cr_2O_3 .
8. El método según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el método para conversión está exento de reactivo.