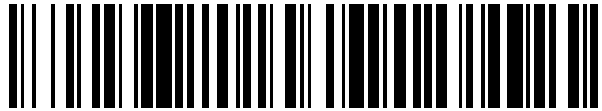


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 641**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07B 39/00 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2012 E 12732259 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015 EP 2661419**

54 Título: **E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de alta pureza y métodos para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

04.01.2011 US 984024

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

30.10.2015

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US**

72 Inventor/es:

**POKROVSKI, KONSTANTIN A.;
SINGH, RAJIV RATNA;
SHANKLAND, IAN y
TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 549 641 T3

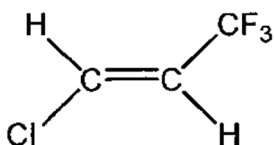
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de alta pureza y métodos para fabricar el mismo.

Antecedentes de la invención

5 El compuesto E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)) es un agente formador de burbujas de espuma de bajo potencial de calentamiento global (LGWP, por sus siglas en inglés), líquido, de última generación. Este compuesto tiene la siguiente estructura:



10 El compuesto 1233zd(E) es un compuesto conocido. Se puede producir en una reacción de fase vapor como se explicó en la Patente de EE.UU. N° 5.710.352 o se puede producir en una reacción de fase líquida como se explicó en la Patente de EE.UU. N° 6.844.475. La patente internacional WO 2010059496A1 explica un procedimiento para la producción de 1233zd(E) en una reacción de fase líquida o vapor. Dicho procedimiento comprende además la separación del isómero E y el Z y la isomerización del isómero Z al E.

15 Los métodos y las composiciones de la presente invención son parte de una búsqueda continuada de la próxima generación de materiales de bajo potencial de calentamiento global. Dichos materiales deben presentar bajo impacto medioambiental, cuando se mide por bajo potencial de calentamiento global y/o bajo potencial de reducción de ozono.

Sumario de la invención

20 La presente invención se refiere a composiciones y métodos mejorados para la producción de 1233zd(E) de alta pureza. Más en particular, la presente invención describe métodos para fabricar 1233zd(E) esencialmente exento de impurezas, en particular las impurezas tóxicas; 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf) y clorotetrafluoropropeno (1224) y la impureza explosiva 3,3,3-trifluoropropino; que pueden estar presentes en otros métodos de producción. La presencia de estas y otras impurezas (por ejemplo, 244bb y otras) reduce el rendimiento total de producción de 1233zd(E) y considerando impurezas tóxicas o explosivas, tales compuestos pueden hacer el proceso más complejo para operar con seguridad.

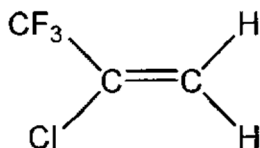
25 Por ejemplo, en el procedimiento que comprende la fluoración de 240fa para formar 1233zd(E), se ha encontrado que incluso una pequeña cantidad de algunas impurezas en la alimentación del reactor, y en particular en la materia prima de 240fa, puede tener un impacto significativamente negativo sobre la conveniencia de la corriente de producto de reacción y/o producto 1233zd(E), resultante, incluyendo en particular la pureza del 1233zd(E) resultante.

30 La presente invención proporciona además métodos para fabricar 1233zd(E) de alta pureza en los que la concentración de las impurezas 1233xf y/o 1224 esté en o por debajo de 200 partes por millón (ppm) y la impureza de 3,3,3-trifluoropropino esté en o por debajo de 20 ppm.

En una realización, se descubrió que la formación de la impureza 1233xf se puede evitar si se usa 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) puro como material de partida.

35 En otra realización, se descubrió que la formación de la impureza 1233xf se puede evitar si se usa un procedimiento de fabricación de fase líquida.

Se ha encontrado que uno de los subproductos en el procedimiento de fabricación de 1233zd(E) es 1233xf, que tiene la siguiente estructura:



40 Debido a la toxicidad de 1233xf se desea reducir la concentración de 1233xf en el producto final (1233zd(E)) a los niveles de o por debajo de 200 partes por millón (200 ppm). La presencia de 1233xf en 1233zd(E) bruto puede dar

como resultado pérdidas de rendimiento significativas durante la purificación del producto debido al hecho de que 1233xf y 1233zd(E) son compuestos de ebullición próxima.

5 En la presente memoria se describe una composición que comprende 1233zd(E) a una pureza mayor que 99,6 por ciento en peso y que contiene menos de 400 partes por millón de 1233xf. Preferiblemente, la composición contiene menos de 300 partes por millón de la impureza 1233xf. Más preferiblemente, la composición contiene menos de 200 partes por millón de 1233xf.

En la presente memoria se describe una composición que comprende 1233zd(E) a una pureza de mayor que 99,6 por ciento en peso y que contiene menos de 50 partes por millón de la impureza 3,3,3-trifluoropropino. Preferiblemente, la composición contiene menos de 20 partes por millón de 3,3,3-trifluoropropino.

10 En la presente memoria se describe una composición que comprende 1233zd(E) a una pureza mayor que 99,6 por ciento en peso y que contiene menos de 400 partes por millón de la impureza 1224. Preferiblemente, el producto contiene menos de 200 partes por millón de 1224.

15 En la presente memoria se describe una composición que comprende 1233zd(E) a una pureza mayor que 99,6 por ciento en peso y que contiene menos de 400 partes por millón de la impureza 244bb. Preferiblemente, la composición contiene menos de 200 partes por millón de 244bb.

En la presente memoria se describe la composición que comprende 1233zd(E) a una pureza mayor que 99,6 por ciento en peso y que contiene menos de 400 partes por millón de 244fa. Preferiblemente, la composición contiene menos de 200 partes por millón de 244fa.

20 Otra realización de la presente intención es un método para producir 1233zd(E) a partir de 240fa que comprende las etapas de:

(a) alimentar al menos una corriente de alimentación del reactor que contiene 240fa a al menos un reactor de fluoración y

(b) asegurar que al menos dicha corriente de alimentación contiene no más de 0,2% en peso de 240db.

25 Aquí se debe observar que la corriente de alimentación también puede incluir uno o más derivados de deshidrocloración de 240fa y/o 240db. Por ejemplo, la deshidrocloración de 240fa proporciona 1,1,3,3-tetracloropropeno y 1,3,3,3-tetracloropropeno. Los derivados de 240db son 1,1,2,3-tetracloropropeno y 2,3,3,3-tetracloropropeno. Estos compuestos pueden estar presentes en las corrientes de reacción y el uso de las denominaciones 240fa y/o 240db en la presente memoria, a menos que se especifique de otro modo, se destina a incluir las mezclas de esos compuestos con uno o más de sus respectivos derivados de deshidrocloración.

30 En este método, la corriente de alimentación de 240fa contiene preferiblemente al menos 99,8% en peso de 240fa. Preferiblemente, la corriente de alimentación de 240fa contiene no más de 0,1% en peso de 240db. Más preferiblemente, la corriente de alimentación de 240fa no contiene más de 0,08 % de 240db.

Descripción detallada de la invención

35 Como se describió anteriormente, la presente invención describe 1233zd(E) de alta pureza y métodos para producir el mismo. Más específicamente, la presente invención describe los métodos para fabricar 1233zd(E) esencialmente exento de impurezas tóxicas y otras impurezas que afecten al rendimiento, que se forman durante diversas etapas del procedimiento de los materiales de partida y/o las reacciones del procedimiento.

40 La producción de 1233xf por fluoración de 240db con HF se describe en la Publicación de Patente de EE.UU. N° 20090030244. Las Patentes de EE.UU. N° 6.844.475 y 5.710.352 describen procedimientos para producir 1233zd(E) por fluoración catalítica de 240fa con fluoruro de hidrógeno anhidro (HF). Mientras estas patentes describen procedimientos que tienen niveles de conversión relativamente altos, los presentes autores han llegado a apreciar que estas reacciones se pueden mejorar como se explica en la presente memoria.

45 En realizaciones particulares, los presentes autores han encontrado que incluso pequeñas cantidades de 240db en la alimentación del reactor presentan un impacto sorprendente e inesperadamente negativo sobre la pureza del producto de reacción y en particular el producto 1233zd(E) resultante. Se ha encontrado que 240db presente como impureza en el material de partida de 240fa, se puede convertir en el compuesto tóxico, 1233xf en condiciones normales de reacción. Esta invención describe un nivel seguro (en o por debajo de 200 ppm) de impureza de 1233xf en el producto 1233zd(E) y métodos para eliminar la impureza del producto final. Este procedimiento es similar al procedimiento descrito en la Patente de EE.UU. N° 6.274.779.

50 En realizaciones preferidas, la impureza tóxica 1233xf se retira a por debajo de 200 ppm, de la reacción que genera el compuesto deseado, 1233zd(E). En una realización especialmente preferida, la Tabla 1 a continuación muestra el perfil de pureza para producto 1233zd(E) de calidad.

Tabla I - Perfil de pureza

Componente	% en peso	Ppm
trans-1233zd(1233zd(E))	99,6080%	Ppm
3,3,3-trifluoropropino	0,0020%	20
trans-1234ze (1234ze(E))	0,1000%	1.000
cis-1234ze (1234ze(Z))	0,1000%	1.000
245fa	0,1000%	1.000
1233xf	0,0200%	200
244bb	0,0200%	200
isómero de 1224	0,0200%	200
cis-1233zd (1233zd(Z))	0,0500%	500
244fa	0,0200%	200

Fuentes de impurezas

- 5 (A) Las impurezas de 1233xf y 244bb se pueden formar a partir de la impureza de 240db, como sigue; $240db + 3HF \rightarrow 1233xf + 4HCl$. La impureza de 244bb es el producto de adición de HF a 1233xf. Estas impurezas también se pueden formar a partir de derivados de 240db.
- (B) La impureza 3,3,3-trifluoropropino ($CF_3-C\equiv CH$) se puede formar a partir de la deshidrohalogenación fuerte de los productos / subproductos de reacción; si se retiran HF o HCl de $CF_3-CX=CYH$ (o se eliminan 2 moléculas de HF/HCl de $CF_3-CXY-CHVZ$) saturado donde V, X, Y, Z son H, F o Cl).
- 10 (C) Se puede formar el isómero de la impureza de 1224 a partir de una de las impurezas en 240fa bruto. También se puede formar el isómero de la impureza de 1224 por interacción de uno o más de los productos de las reacciones con HCl.
- De acuerdo con esto, un aspecto preferido de la invención proporciona métodos para producir 1233zd(E) y preferiblemente producto 1233zd(E) de alta pureza, a partir de 240fa que comprenden las etapas de:
- 15 (a) alimentar al menos una corriente de alimentación del reactor que contenga 240fa a al menos un reactor de fluoración y
- (b) asegurar que al menos dicha corriente de alimentación contiene no más de 0,2% en peso, incluso más preferiblemente no más de 0,1 % en peso, incluso más preferiblemente no más de 0,08% de impureza de 240db.
- 20 Otro aspecto preferido de la invención proporciona un método para producir 1233zd(E) de alta pureza a partir de 240fa por reacción de fluoración de fase líquida que al contrario que la reacción de fluoración de fase vapor no da como resultado la formación de impureza de 1233xf.
- En algunas realizaciones preferidas, los métodos comprenden proporcionar una materia prima bruta que comprenda al menos 99,8% en peso de 240fa y una cantidad minoritaria de 240db.
- 25 En algunas realizaciones preferidas, los métodos de la presente invención se llevan a cabo en condiciones eficaces para producir un producto final que comprenda una cantidad mayoritaria de 1233zd(E), que contenga de 0 a 200 ppm de 1233xf, de 0 a 20 ppm de 3,3,3-trifluoropropino y de 0 a 200 ppm 1224, condiciones que incluyen opcionalmente pero preferiblemente destilar dicho producto de reacción.
- 30 Separar materia prima bruta de 240fa a partir de impureza de 240db mediante destilación o cualquier otro método conocido en la técnica y fluorar dicha materia prima purificada de 240fa con menos de 0,2% en peso de impureza de 240db con HF anhidro en 1233zd(E) en presencia de un catalizador en fase vapor y preferiblemente en presencia de un catalizador en fase líquida y separar el producto de reacción bruto de 1233zd(E) de las impurezas usando extracción líquido-líquido, extracción gas-líquido, absorbente sólido, destilación usando una o más columnas de

destilación u otros medios conocidos en la técnica para tener una concentración de producto final de 1233xf que esté por debajo de 300 ppm, preferiblemente por debajo de 100 ppm y más preferiblemente por debajo de 50 ppm, 1224 que esté por debajo de 300 ppm, preferiblemente por debajo de 100 ppm y más preferiblemente por debajo de 50 ppm y una concentración de producto final de 3,3,3-trifluoropropino que esté por debajo de 50 ppm, preferiblemente por debajo de 20 ppm.

5

Separación de 240fa de impureza de 240db

En algunas realizaciones, el contenido de impureza de 240db en la alimentación bruta de 240fa se puede reducir por cualquier medio conocido en la técnica, tal como extracción y preferiblemente destilación. Aunque se considera que se puede usar un amplio intervalo de condiciones de separación de acuerdo con la presente invención, se prefiere en algunas realizaciones que los materiales brutos de 240fa se destilen por pase por una columna de destilación estándar y/o torre empaquetada o similar a presión atmosférica o preferiblemente presión sub-atmosférica. Preferiblemente, la presión es menor que 110 kPa (16 psia), más preferiblemente menor que 83 kPa (12 psia) y lo más preferiblemente menor que 69 kPa (10 psia). La presión de la columna de destilación determina inherentemente la temperatura de operación de la destilación para un grado deseado de separación. Se puede recuperar el 240fa como destilado haciendo funcionar la columna de destilación a las temperaturas por debajo de 190°C, preferiblemente por debajo de 100°C, más preferiblemente por debajo de 80°C. Se pueden usar columnas de destilación solas o múltiples. En algunas realizaciones preferidas, la pureza de 240fa después de destilación es al menos 99,8% en peso.

10

15

Fluoración de 240fa para producir producto bruto de 1233zd(E).

La fluoración de 240fa se puede llevar a cabo en procedimiento de fase vapor o de fase líquida usando HF anhidro. La fluoración de 240fa se puede facilitar por el uso de un catalizador.

20

Fluoración de fase vapor de 240fa.

El procedimiento de fabricación para la fluoración de fase vapor de 240fa consiste en las siguientes 3 operaciones unitarias principales:

25

- (1) Reacción de fluoración (modo continuo) usando HF;
- (2) Separación y purificación de HCl subproducto y
- (3) Separación de HF en exceso y reciclado de vuelta a la etapa (1).

Fluoración catalítica de 1,1,1,3,3-pentacloropropano

Reactor

Esta reacción se llevará a cabo en un reactor de fase vapor. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del HF y catalizador, tal como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incolloy. Dichos reactores de fluoración de fase vapor son conocidos en la técnica.

30

Se vaporizan 240fa y HF y se alimentan de manera simultánea a un reactor de fase de vapor. La temperatura de la reacción es de 250°C a 450°C y a presión de 101 a 963 kPa (0 a 125 psig). La relación molar de HF a 240fa es mayor que o igual a 3:1, preferiblemente entre 3:1 y 20:1, más preferiblemente entre 4:1 y 12:1 y lo más preferiblemente entre 5:1 y 10:1. El efluente del reactor que consiste en compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos fluorados en exceso, HF, 1233zd(E+Z) y HCl, disponibles entonces para purificación.

35

Catalizador

Se puede usar en este procedimiento cualquier catalizador de fluoración conocido en la técnica. Los catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros, de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas. Los catalizadores pueden ser soportados o sueltos. Las combinaciones de catalizadores adecuadas para la presente invención incluyen no exclusivamente Cr₂O₃, Cr₂O₃/Al₂O₃, Cr₂O₃/AlF₃, Cr₂O₃/carbono, CoCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, NiCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃, CoCl₂/AlF₃, NiCl₂/AlF₃ y mezclas de los mismos. Los catalizadores de fluoración adicionales que se pueden usar incluyen FeCl₃/C, SnCl₄/C, TaCl₅/C, SbCl₃/C, AlCl₃/C y AlF₃/C. El soporte para los haluros de metal enumerados también puede ser alúmina o alúmina fluorada. Todos los catalizadores enumerados están parcialmente o totalmente fluorados por HF anhidro.

45

Los óxidos de cromo (III) tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo son preferidos, siendo lo más preferido óxido de cromo amorfo. El óxido de cromo (Cr₂O₃) es un material comercialmente disponible que se puede adquirir en una variedad de tamaños de partícula. Los catalizadores de fluoración que tienen una pureza de al menos 98% son preferidos. El catalizador de fluoración está presente en un exceso pero en al menos una cantidad

50

suficiente para realizar la reacción.

El catalizador preferido en R-1 es óxido de cromo fluorado. El efluente del reactor que consiste en compuestos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos fluorados en exceso, HF, 1233zd(E+Z) y HCl, entra después en la columna de recuperación de HCl.

5 Eliminación de HCl

Se retira del reactor el HCl formado de manera continua durante la reacción debido a su naturaleza volátil y fluye a través de la columna de destilación unida sin condensación. El material puede ser purificado después y recogido para la venta (o purificación adicional) usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza y se puede absorber en agua de desionizada para la venta como HCl concentrado.

10 Separación y reciclado de HF en exceso.

La corriente de la cola (o de hidrocarburos pesados) de la columna (2) de HCl que contiene mezcla de producto bruto de 1233zd(E) y aproximadamente 30-60% en peso de HF se alimenta a un extractor sulfúrico o separador de fases para eliminación de HF de esta mezcla. El HF se disuelve en el ácido sulfúrico o fase separada de la mezcla orgánica. El HF se desorbe de la mezcla de ácido sulfúrico/HF por separación por destilación y reciclado de vuelta al reactor. En el caso de que se use un separador de fases, el HF se separa de la fase y se recicla de vuelta al reactor. La mezcla orgánica del destilado de cabeza del extractor de ácido sulfúrico o de la capa de la cola del separador de fases puede requerir tratamiento (lavado o adsorción) para retirar trazas de HF antes de que esté disponible para purificación adicional.

Reactor y columna de destilación.

20 La disposición y el funcionamiento del reactor y la columna de destilación son particularmente importantes para conseguir un alto rendimiento de 1233zd(E). En una realización preferida, la reacción se realiza en un reactor de temperatura controlada, agitado, que contiene el catalizador de fluoración líquido. Una o más alimentaciones que comprenden fluoruro de hidrógeno y 240fa entran en el reactor donde se ponen en contacto entre sí y el catalizador en una fase líquida. La reacción resultante produce un producto de fase gas que comprende 1233zd(E) así como otros diversos subproductos incluyendo HCl y posiblemente 1233zd(Z).

El producto de la fase gaseosa sale del reactor de fase líquida y entra en una columna de destilación integrada (que opera en modo rectificación) que permite que el producto deseado salga, junto con HCl subproducto, trazas de compuestos orgánicos ligeros (principalmente 1234ze (E+Z)) y suficiente fluoruro de hidrógeno anhidro (AHF) para formar los azeótropos, al tiempo que se retiene el volumen del HF, más compuestos orgánicos infrafluorados y dimerizados, más catalizador de fluoración arrastrado en la corriente gaseosa.

Una vez que se ha preparado el catalizador, se puede iniciar inmediatamente la reacción en el calentamiento a la temperatura de reacción deseada. El flujo de HF requerido para la preparación del catalizador se puede resumir y la adición del hidrocloreocarburo (1,1,1,3,3-pentacloropropano) se puede iniciar inmediatamente para producir reacción continua.

35 Alternativamente, se puede añadir una gran cantidad del mismo hidrocloreocarburo cada vez (carga discontinua) y después se puede añadir de gradualmente HF al reactor (una operación semi-continua). Alternativamente, se puede añadir una gran cantidad de HF en cada carga discontinua y después se puede añadir gradualmente el mismo hidrocloreocarburo al reactor (una operación semi-continua). El control apropiado de la temperatura del refrigerante y suficiente acción de reflujo son deseables para que sea eficaz el funcionamiento óptimo de la columna de destilación.

Las condiciones de operación generales que se ha encontrado que funcionan bien para la reacción y rectificación son: Se mantiene la presión de funcionamiento de desde 653 kPa a 1.067 kPa (80 a 140 psig) mediante una válvula de control en el flujo que sale de la columna de destilación. Las temperaturas del reactor de desde 85° a 120 °C se suministran principalmente mediante flujo de vapor en la camisa del reactor. El enfriamiento a temperaturas en el intervalo de desde -40°C a 25°C se realiza por aplicación de salmuera que enfría el intercambiador de calor en la parte superior de la columna de destilación para inducir reflujo. La temperatura en la porción central de la torre de rectificación es típicamente de 10° a 40°C por debajo de la del reactor. Se proporciona una entrada de calor adicional por supercalentamiento de la alimentación de vapor de HF con vapor de alta presión a desde 120° a 150°C. La velocidad de alimentación de HF es suficiente para mantener las condiciones deseadas del reactor y la torre de rectificación.

Eliminación de HCl

El HCl formado de manera continua durante la reacción se retira del reactor debido a su naturaleza volátil y fluye a través de la columna de destilación unida sin condensación. El material puede ser purificado después y recogido para la venta (o purificación adicional) usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza y se puede absorber en agua desionizada para la venta como HCl concentrado.

Separación y reciclado de HF en exceso.

5 La corriente de la cola (o de hidrocarburos pesados) de la columna (3) de eliminación de HCl que contiene mezcla de producto bruto de 1233zd(E) y HF (en algunas realizaciones aproximadamente 30% en peso) se alimenta a un extractor sulfúrico o un separador de fases para eliminación de HF de esta mezcla. El HF se disuelve en el ácido sulfúrico o fase separada de la mezcla orgánica. Para realizaciones que utilizan un sistema de adsorción de ácido sulfúrico, el HF se desorbe después de la mezcla de ácido sulfúrico/HF por separación por destilación y reciclado de vuelta al reactor. Para realizaciones que utilizan un separador de fases, el HF es separado de la fase y se recicla de vuelta al reactor. La mezcla orgánica del destilado de cabeza del extractor de ácido sulfúrico o de la capa de la cola del separador de fases puede requerir tratamiento (lavado o adsorción) para eliminar trazas de HF antes de que
10 llegue a estar disponible para purificación adicional.

Purificación de 1233zd(E)

La purificación del producto 1233zd(E) se puede realizar mediante extracción líquido-líquido, extracción gas-líquido, usando absorbente sólido o preferiblemente por destilación utilizando una o más columnas de destilación en un modo discontinuo o continuo.

15 Purificación de producto de 1233zd(E) por destilación. En una realización no limitante se usan dos columnas de destilación en modo continuo para producir producto 1233zd(E) de alta pureza. El 1233zd(E) bruto exento de HF y subproducto HCl se alimenta a la primera columna de destilación (columna de hidrocarburos ligeros). Una corriente que sale de la parte superior de la columna de hidrocarburos ligeros consiste principalmente en subproductos de reacción que presentan puntos de ebullición menores que el de 1233zd(E) tal como 3,3,3-trifluoropropino, 1233xf,
20 1224 y similares.

La corriente que sale de la cola de la columna de hidrocarburos ligeros consiste principalmente en 1233zd(E+Z), subproductos hidrocarburos pesados y con concentración de 1233xf en o por debajo de 200 ppm, concentración de 1224 en o por debajo de 200 ppm y concentración de 3,3,3-trifluoropropino en o por debajo de 20 ppm se alimenta a la columna de destilación de recuperación de producto. El producto 1233zd(E) de calidad con concentración de 1233xf en o por debajo de 200 ppm, concentración de 1224 en o por debajo de 200 ppm y concentración de 3,3,3-trifluoropropino en o por debajo de 20 ppm sale de la parte superior de la columna para almacenamiento de producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en 1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición mayores que el de 1233zd(E). Esta corriente de la cola se recoge para uso o disposición posterior.

30 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la reacción de fluoración de fase vapor continua de 240fa con fluoruro de hidrógeno para producir 1233zd, según la reacción:



35 El catalizador de fluoración para el experimento fue Cr₂O₃ fluorado. El material de alimentación de 240fa contenía aproximadamente 0,14% de área GC de impureza de 240db.

Se usó un sistema de reacción de fluoración de fase vapor, continuo, que consistía en N₂, HF y sistemas de alimentación orgánica, vaporizador de alimentación, supercalentador con un reactor Monel de diámetro interno 5 cm (dos pulgadas), lavador de ácido, secador y sistema de recogida de producto para estudiar la reacción. Se cargó el reactor con 2.135 gramos de catalizador de Cr₂O₃ pretratado que se equipara a aproximadamente 1,44 litros de catalizador. Después se calentó el reactor a una temperatura de reacción de aproximadamente 275°C con una purga de N₂ que va sobre el catalizador después de que ha sido instalado el reactor en un baño de arena de temperatura constante. El reactor estaba a aproximadamente 115 kPa (2 psig) de presión.

45 Se introdujo alimentación de HF al reactor (mediante el vaporizador y supercalentador) como una alimentación conjunta con el N₂ durante 15 minutos cuando se detuvo el flujo de N₂. Se ajustó el caudal de HF a 0,45 kg (1,0 lb)/h y después se inició la alimentación de 240fa al reactor (por el vaporizador y supercalentador). La velocidad de alimentación del 240fa se mantuvo estable a aproximadamente 0,54 kg (1,2 lb)/h y la alimentación de HF se mantuvo estable a 0,45 kg (1,0 lb)/h para mantener aproximadamente una relación molar de 9 a 1 de HF a 240fa. Una vez iniciada la reacción se ajustó la temperatura del lecho catalítico a aproximadamente 328° a 332°C.

50 La composición promedio del material a la salida del reactor fue aproximadamente 81,35% del área GC de 1233zd(E), 9,18 % del área GC de 1233zd(Z), 3,65 % del área GC de 1234ze(E), 2,83 % del área GC de 245fa, 1,46 % del área GC de 1234ze(Z), 0,18 % del área GC de 1233xf, 0,05% del área GC de 3,3,3-trifluoropropino y aproximadamente 1,3 % del área GC de otros, incluyendo clorotetrafluoropropeno. Durante aproximadamente 200 horas sobre la corriente la posición del lecho catalítico en el interior de los puntos calientes se desplazó desde la sección de entrada a la de salida del reactor indicando desactivación parcial del catalizador. La conversión de 240fa

fue aproximadamente 100% durante todo el funcionamiento.

Ejemplo 2

Este ejemplo es similar al Ejemplo 1 e ilustra la reacción de fluoración de fase vapor, continua, de 240fa con fluoruro de hidrógeno para producir 1233zd según la reacción:



5

El catalizador de fluoración para el experimento fue Cr₂O₃ fluorado. El material de alimentación de 240fa contenía aproximadamente 0,07% del área GC de impureza de 240db.

10 Un sistema de reacción de fluoración de fase vapor, continuo, que consistía en N₂, HF, sistemas de alimentación orgánica, vaporizador de alimentación y un supercalentador. Se usó un reactor Monel de diámetro interno 5 cm (dos pulgadas), lavador de ácido, secador y sistema de recogida de producto para estudiar la reacción. Se cargó el reactor con 2.135 gramos de catalizador de Cr₂O₃ pretratado que se equipara a aproximadamente 1,44 litros de catalizador. Después se calentó el reactor a una temperatura de reacción de aproximadamente 275 °C con una purga de N₂ que va sobre el catalizador después de que ha sido instalado el reactor en un baño de arena de temperatura constante. El reactor estaba a aproximadamente 115 kPa (2 psig) de presión.

15 Se introdujo alimentación de HF al reactor (mediante el vaporizador y supercalentador) como una alimentación conjunta con el N₂ durante 15 minutos cuando se detuvo el flujo de N₂. Se ajustó el caudal de HF a aproximadamente 0,59 kg (1,3 lb)/h y después se inició la alimentación de 240fa al reactor (por el vaporizador y supercalentador). La velocidad de alimentación del 240fa se mantuvo estable a aproximadamente 0,95 kg (2,1 lb)/h y la alimentación de HF se mantuvo estable a aproximadamente 0,59 kg (1,3 lb)/h para mantener aproximadamente
20 una relación molar de 6,7 a 1 de HF a 240fa. Una vez iniciada la reacción se ajustó la temperatura del lecho catalítico a de aproximadamente 329° a 335°C.

25 La composición promedio del material a la salida del reactor fue aproximadamente 83,77 % del área GC de 1233zd(E), 9,02 % del área GC de 1233zd(Z), 1,51 % del área GC de 1234ze(E), 2,62% del área GC de 245fa, 0,44 % del área GC de 1234ze(Z), 0,08 % del área GC de 1233xf, 0,07% del área GC de 3,3,3-trifluoropropino y aproximadamente 2,5 % del área GC de otros, incluyendo clorotetrafluoropropeno. Durante aproximadamente 200 horas sobre la corriente la posición del lecho catalítico en el interior de los puntos calientes se desplazó desde la sección de entrada a la de la salida del reactor indicando desactivación parcial del catalizador. La conversión de 240fa fue aproximadamente 100% durante todo el funcionamiento.

Ejemplo 3

30 Este ejemplo ilustra la reacción semicontinua en la que se alimenta de manera continua HF en una carga de catalizador de tetracloruro de titanio y 240fa. El material de partida de 240fa contenía aproximadamente 0,14 % del área GC de impureza de 240db.

35 Se preparó un reactor agitado, con camisa de 32 litros (10 galones) vacío, limpio, de construcción de Hastelloy C. Se conectó este reactor a una tubería revestida de PTFE, de 5 centímetros (dos pulgadas) de diámetro interno por 2,44 m (8 pies) de largo vertical, que contenía material de empaquetamiento (columna de destilación de catalizador), que a su vez estaba conectada a un intercambiador de calor del destilado de cabeza. Se suministró el intercambiador de calor con circulación de salmuera a -40 °C en el lado de la carcasa.

40 Se trataron los vapores que salían de esta torre de rectificación de catalizador a través de un lavador caústico, en el que se hizo circular de solución acuosa de hidróxido de potasio, diluida, de temperatura controlada. Se recogieron los productos de reacción exentos de ácido que salían de este lavador caústico en un cilindro enfriado (-40°C), pesado, referido como el cilindro de recogida del producto, seguido por un cilindro más pequeño en serie enfriado en un baño de nieve carbónica.

45 Para este experimento, se alimentaron al reactor 6,35 kg (14 lb) de HF anhidro para asegurar la fluoración del catalizador. A continuación, se añadieron 0,68 kg (1,5 lb) de TiCl₄ como un catalizador, seguido inmediatamente por 22,7 kg (50 lb) de 240fa. Después se alimentó de manera continua HF adicional. El análisis GC del material bruto recogido durante el funcionamiento fue como sigue: 86,4% de 1233zd(E); 5,5% de G-244fa; 3,1% de 1234ze(E); 1,5% de 1233zd(Z); 1,1% de 1234ze(Z); 1,1% de dímero y 0,2% de trifluoropropino.

Ejemplo 4

50 Este ejemplo ilustra la purificación del producto 1233zd(E) fijado como objetivo. Se cargó una columna de destilación con 53,9 kg (118,9 lb) del producto 1233zd bruto. La composición de la mezcla bruta se presenta en la Tabla 2.

ES 2 549 641 T3

Tabla 2

Composición de producto 1233zd bruto cargado en la columna de destilación.

Componente	Concentración (%GC)
CF ₃ CCH	3,74
1234ze(E)	7,65
1234ze(Z)	1,06
245fa	1,75
1233xf	0,11
1233zd(E)	81,38
1233zd(Z)	4,08
Otros	0,23

5 La columna de destilación consistía en un evaporador de 38 litros (10 galones), una columna de 5 centímetros (dos pulgadas) de diámetro interno por 3,05 m (10 pies) de largo, empaquetada con empaquetamiento de destilación propack y un condensador de carcasa y tubo. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos.

10 La columna de destilación estaba provista de transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se realizó a una presión de desde aproximadamente 377 a 446 kPa (40 a 50 psig) durante corte de hidrocarburos ligeros y a la presión de aproximadamente 308 kPa (30 psig) durante el corte de 1233zd(E), principal. Se muestreó el destilado y se analizó por GC en intervalos regulares. Se recogieron dos cortes separados: corte de hidrocarburos ligeros y corte de 1233zd(E) esencialmente puro, principal. Se descargó el corte de hidrocarburos pesados del evaporador. La recuperación de 1233zd(E) esencialmente puro fue aproximadamente 76%. Las composiciones y los pesos de tres cortes se enumeran en la Tabla 3.

Tabla 3

15 Composición de los cortes de destilación recogidos durante la destilación descrita en el Ejemplo 4.

	Corte de 1233zd(E)	HIDROCARBUROS LIGEROS	COLAS
	33,5 kg (73,8 lb)	17,4 kg (38,3 lb)	3,1 kg (6,8 lb)
Componente	Concentración (%GC)	Concentración (%GC)	Concentración (%GC)
CF ₃ CCH	0,0015	11,6	-
1234ze(E)	0,0060	23,75	-
1234ze(Z)	0,0063	3,3	-
245fa	0,0084	5,44	-
1233xf	0,0020	0,35	-
1233zd(E)	99,97	55,29	26,18
1233zd(Z)	0,0008	-	71,29
Otros	0,005	0,27	2,53

ES 2 549 641 T3

Estos procedimientos usan 1,1,1,3,3-pentacloropropano y HF como materiales de partida. Con frecuencia, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano contiene 1,1,1,2,3-pentacloropropano como una impureza dando como resultado la formación de subproducto de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233xf). La impureza de 1233xf se puede separar de 1233zd(E) por destilación convencional.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir E-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,3-tetracloropropeno, que comprende las etapas de:
- 5 (a) alimentar al menos una corriente de alimentación del reactor que contiene mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,3-tetracloropropeno a al menos un reactor de fluoración y
- (b) asegurar que al menos dicha corriente de alimentación contiene no más de 0,2% en peso de mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,3-tetracloropropeno contiene al menos 99,8% en peso de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,3-tetracloropropeno.
- 10 3. El método según la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,3-tetracloropropeno contiene no más de 0,1% en peso de mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno.
4. El método según la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,1,1,3-tetracloropropeno contiene no más de 0,08 % de mezcla de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y/o 1,1,2,3-tetracloropropeno y/o 2,3,3,3-tetracloropropeno.
- 15