

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 389**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/20** (2006.01)  
**C07C 21/18** (2006.01)  
**C07C 19/08** (2006.01)  
**C07C 17/25** (2006.01)  
**C07C 17/38** (2006.01)  
**C07C 17/087** (2006.01)  
**C07C 17/383** (2006.01)  
**C01B 7/07** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2011 PCT/US2011/049665**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12030781**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2011 E 11822463 (3)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2611760**

54 Título: **Procedimiento integrado para coproducir trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano**

30 Prioridad:

**29.08.2011 US 201113219831**  
**03.09.2010 US 379745 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**POKROVSKI, KONSTANTIN A.;**  
**MERKEL, DANIEL C. y**  
**WANG, HAIYOU**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 657 389 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**

Procedimiento integrado para coproducir trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano

**Antecedentes de la invención**

- 5 El uso de clorofluorocarbonos o hidroclorofluorocarbonos como agentes espumantes se ha prohibido debido al problema de que su liberación daña la capa de ozono. Más recientemente, se ha logrado la producción de espuma (adición de un material volátil a una mezcla polimérica para producir una matriz con burbujas que imparta aislamiento o valor de amortiguación) por el uso de HFC-245fa; sin embargo, ha surgido preocupación acerca del potencial de calentamiento global de este material.
- 10 Han sido identificados el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)) y el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(E)), dos moléculas de poco PCG (potencial de calentamiento global), por Honeywell como una nueva generación de agentes espumantes más compatibles con el medio ambiente. Las dos moléculas presentan otras potenciales aplicaciones, tales como, por ejemplo, como disolventes, refrigerantes, aerosoles y como bloques de construcción para fabricar otros compuestos fluorados. Es previsible que haya un periodo de transición durante el cual se requieran los tres productos, es decir, HFO-1234ze(E), HCFO-1233zd(E) y HFC-245fa. Se desea, por lo tanto, desarrollar un procedimiento integrado en el que puedan fabricarse los tres productos para eficacias y sinergias.

20 Los métodos para producir estos tres productos por separado se conocen en las técnicas anteriores. La patente de EE. UU. número 6,844,475, explica un procedimiento para producir HCFO-1233zd a partir de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) por su reacción con fluoruro de hidrógeno, en la que se hacen reaccionar los agentes reaccionantes en una reacción en fase líquida a una temperatura menor que 150 °C en presencia de un catalizador de ácido de Lewis o mezcla de catalizadores de ácido de Lewis y se retiran de manera continua cloruro de hidrógeno y HCFO-1233zd formados en la reacción y se aísla el HCFO-1233zd.

25 La preparación de HFC-245fa a partir de HCC-240fa se realiza en un procedimiento de una etapa como se describe en la patente de EE. UU. número 5,574,192 o en un procedimiento en dos etapas, como se describe en la patente internacional WO 97/24307 y en la patente de EE. UU. número 6,362,383. En un procedimiento en dos etapas, el HCC-240fa reacciona primero con fluoruro de hidrógeno para proporcionar HCFO-1233zd, que reacciona en una segunda etapa con fluoruro de hidrógeno para proporcionar HFC-245fa.

30 La preparación de HFO-1234ze(E), a partir de HFC-245fa se explica en las patentes de EE. UU. números 7,230,146 y 7,485,760. La patente japonesa JP-2010-100613 se refiere a la producción de 1,3,3,3-tetrafluoropropeno haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno para producir 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y haciendo reaccionar 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con fluoruro de hidrógeno en presencia de un catalizador de fluoración para producir 1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Quan et al., indican la síntesis de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano usando un catalizador de SbF<sub>5</sub> (J. Fluor. Chem., 2007, 128, 190-195). La patente internacional WO-2009/003157 se refiere a un procedimiento que produce hidrofluoroolefinas que implica la fluoración en fase líquida de un (unos) hidrocloropropano(s) a hidrofluoropropano(s) seguido por la deshidrofluoración del (de los) hidrofluoropropano(s) a hidrofluoroolefinas. La patente internacional WO-99/43635 se refiere a la hidrofluoración catalítica de compuestos orgánicos saturados o insaturados. La patente internacional WO-2010/034748 se refiere a la preparación de HFO-1234ze(E) haciendo reaccionar HCFO-1233zd con HF en presencia de un catalizador de fluoración.

40 Los presentes autores han apreciado las ventajas de un procedimiento de fabricación integrado flexible en el que pueden coproducirse HFO-1234ze(E) y HFC-245fa a partir de una única materia prima en serie y la cantidad de producción de cada uno de los productos puede ajustarse fácilmente dependiendo de la demanda del mercado.

**Sumario de la invención**

45 Desarrollar un procedimiento económico para la preparación continua de HCFO-1233zd(E) y/o HFO-1234ze(E) ha sido un objetivo de investigación en este campo durante algún tiempo. Ahora se ha encontrado que pueden coproducirse de manera continua y de manera económica HCFO-1233zd(E), HFO-1234ze(E) y HFC-245fa por un procedimiento de fabricación integrado. El procedimiento de fabricación integrado empieza con un único hidrocarburo clorado, HCC-240fa.

50 En una realización de la presente invención, se coproducen los compuestos (a) HCFO-1233zd(E), (b) HFO-1234ze(E) y (c) HFC-245fa en un procedimiento integrado usando tres líneas de reactores, empezando con HCC-240fa.

55 Así, una realización de la presente invención es un procedimiento de fabricación integrado para coproducir HCFO-1233zd(E), HFO-1234ze(E) y HFC-245fa partiendo de una única materia prima hidrocarbonada clorada, HCC-240fa. El procedimiento incluye una operación de reacción/purificación en fase líquida o vapor combinada que produce directamente HCFO-1233zd(E). En el segundo reactor de fluoración de fase líquida se hace reaccionar HCFO-1233zd(E) con HF en presencia de catalizador para producir HFC-245fa, con alta conversión y selectividad. Se usa

un tercer reactor para deshidrofluoración para producir HFO-1234ze(E) por contacto en la fase líquida con una disolución cáustica o en la fase de vapor usando un catalizador de deshidrofluoración. Esta operación puede ir seguida de uno o más procedimientos de purificación para recuperar el producto HFO-1234ze(E).

5 Además de usar HCC-240fa puro como material de alimentación, la presente invención también puede hacer uso de HCC-240fa en mezcla con uno o más de sus derivados, tales como 1,1,3,3-tetracloropropeno ( $\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$ ) y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno ( $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ ), como material de alimentación en la misma. Estos dos compuestos son los derivados deshidroclorados de HCC-240fa y con frecuencia están presentes en la materia prima de 240fa. De acuerdo con esto, se entenderá que las referencias hechas en la presente memoria a HCC-240fa comprenden HCC-240fa y sus derivados y en particular, los derivados 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno.

10 Este procedimiento presenta una ventaja económica para producir HCFO-1233zd(E) sobre los conocidos previamente debido a que el producto HCFO-1233zd(E) se produce en un primer reactor con una alta selectividad, evitándose así la necesidad de separar los productos HCFO-1233zd(E) y HFC-245fa que forman una composición azeótropa que hace difícil su separación usando técnicas de separación convencionales tales como la destilación, dando como resultado de ese modo altas pérdidas de rendimiento de producto.

15 El procedimiento descrito también presenta una ventaja porque permite una gran flexibilidad en la producción de diferentes cantidades de cada compuesto ajustando el fraccionamiento o la distribución de las corrientes brutas de los reactores de fluoración primero y segundo.

20 El procedimiento de fabricación integrado descrito es diferente del de la técnica anterior debido a que también incluye la capacidad para reciclar materiales de partida no reaccionados para maximizar la utilización de materia prima y los rendimientos de producto. También describe la capacidad para aislar subproductos que pueden ser vendidos por valor comercial.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra las tres líneas del reactor integradas usadas en una realización de la presente invención.

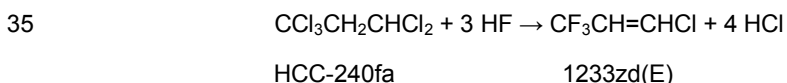
25 La figura 2 ilustra los perfiles de presión y temperatura de la reacción observados usando el experimento número 3 sin catalizador.

La figura 3 ilustra la distribución de producto en muestras "después del depurador" como una función del tiempo en funcionamiento. La línea de la parte de arriba es trans-HFO-1234ze (% en moles); la línea media es HFC-245fa (% en moles) y la línea del fondo es cis-HFO-1234ze (% en moles).

#### 30 Descripción detallada de la invención

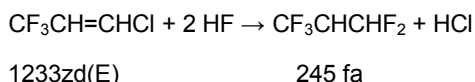
Se describe un procedimiento de cofabricación completamente integrada para preparar HCFO-1233zd(E), HFC-245fa y HFO-1234ze(E) a continuación. El total de la coproducción es un procedimiento en tres etapas. La química implica:

Etapas 1:



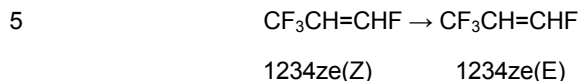
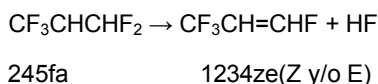
40 En la etapa 1, la reacción de HCC-240fa con HF anhidro en exceso en un reactor de fase vapor o fase líquida de tal manera que se produce HCFO-1233zd(E) con una alta selectividad (más HCl subproducto). La reacción puede ser catalizada o no catalizada.

Etapas 2:



45 En la etapa 2, puede recuperarse una porción del HCFO-1233zd(E) producido como un componente (producto) puro y puede enviarse otra porción a un segundo reactor de fluoración donde se florea con HF en la fase líquida en presencia del catalizador de fluoración fuerte tal como catalizador  $\text{SbCl}_5$  fluorado para producir un segundo producto, HFC-245fa.

Etapas 3:



10 En la etapa 3, puede recuperarse una porción del HFC-245fa producido en el segundo reactor de fluoración como un segundo componente (producto) puro deseado y puede deshidrofluorarse otra porción para producir el tercer componente (producto) puro deseado, HFO-1234ze(E). También, como se muestra anteriormente, el isómero Z (1234ze(Z)) puede convertirse en el 1234ze(E) isómero trans deseado por isomerización.

El procedimiento de fabricación consiste en varias operaciones principales como se describe a continuación. Las posiciones relativas de estas operaciones del procedimiento en las tres líneas de reacción se muestran en la figura 1.

- 15                      (1) reacción de fluoración en fase vapor o líquida de HCC-240fa usando HF en un primer reactor con eliminación simultánea de HCl subproducto y el coproducto 1233zd(E);
- (2) separación de HF y componentes orgánicos pesados que se alimentan después a un segundo reactor de fluoración;
- (3) separación y purificación de HCl subproducto;
- 20                      (4) separación de HF que se alimenta después al segundo reactor de fluoración;
- (5) purificación del primer producto, 1233zd(E);
- (6) fluoración de 1233zd(E) con HF para producir el segundo coproducto, 245fa, en un reactor catalizado en fase líquida;
- (7) purificación del segundo coproducto 245fa (con recuperación de HCl y reciclado de HF);
- 25                      (8) deshidrofluoración de 245fa a 1234ze(E) en un tercer reactor (con reciclado de 245fa no reaccionado e isomerización de subproducto 1234ze(Z)) y
- (9) purificación del tercer coproducto, 1234ze(E).

Estas operaciones principales del procedimiento, así como operaciones adicionales, se discuten con más detalle a continuación.

30 La primera reacción de fluoración se lleva a cabo en un primer reactor (RXR 1). Esta reacción puede llevarse a cabo en una fase de vapor en presencia de catalizador de fluoración de fase vapor (tal como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado) o en la fase líquida. La reacción de fase líquida puede realizarse en ausencia del catalizador o en presencia de un catalizador de fluoración de fase líquida tal como TiCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

35 Si se utiliza un reactor de fase vapor, entonces las alimentaciones de HF anhidro y HCC-240fa se vaporizan previamente a la entrada al reactor. La corriente de producto del reactor de fase vapor (1233zd(E), HF no reaccionado y HCl subproducto) se alimenta después a la columna (2) de reciclado. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del HF y el catalizador, tal como Hastelloy-C, Inconel, Monel e Incoloy. Dichos reactores de fluoración de fase vapor son conocidos en la técnica.

40 Para la reacción de fluoración de fase líquida, se usa un reactor de temperatura controlada, agitado, para el contacto de ambos materiales de alimentación y opcionalmente con catalizador de fluoración de fase líquida. El reactor de fluoración de fase líquida está provisto de columna de destilación integrada que permite que salga el producto (junto con HCl subproducto, trazas de componentes orgánicos ligeros [principalmente 1234ze(E+Z)] y HF en la cantidad de composición ligeramente por encima de azeotrópica), al tiempo que se retiene el volumen del HF más compuestos orgánicos infrafluorados, más el catalizador, si se usa. Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del HF y el catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Dichos reactores de fluoración de fase líquida son conocidos en la técnica.

50 Los materiales de partida, HCC-240fa y HF, se alimentan de manera continua al primer reactor de fluoración. Las condiciones de reacción (temperatura, presión, velocidades de alimentación) y relación HF a HCC-240fa se ajustan para conseguir la más alta selectividad a producto 1233zd(E).

La corriente que sale del primer reactor (RXR 1) entra en una columna de reciclado. Aquí los compuestos intermedios infrafluorados o sobrefluorados de ebullición alta y algo de HF se separan y se alimentan al segundo reactor (RXR 2) para más reacción. Se prealimentan 1233zd bruto, HF y HCl en el procedimiento integrado.

- 5 La corriente que sale de la columna (2) de reciclado se alimenta a una columna de recuperación de HCl. El HCl en esta corriente puede purificarse después y recogerse para la venta usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza y se puede absorber en agua desionizada como HCl concentrado para venta.

- 10 La corriente de cola de la columna (3) de HCl que contiene una mezcla de producto bruto de 1233zd/componentes ligeros y aproximadamente el 30 % en peso al 50 % en peso de HF se alimenta a un extractor de ácido sulfúrico o un separador de fases para eliminar 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 destilación por arrastre y se recicla de vuelta al reactor. La mezcla orgánica del destilado de cabeza del extractor de ácido sulfúrico puede requerir tratamiento (depuración o adsorción) para retirar trazas de HF antes de que se alimente al tren (5) de recuperación de producto 1233zd(E). Se recicla el HF recuperado de vuelta al primer reactor de fluoración (RXR 1) o se prealimenta al segundo reactor de fluoración (RXR 2).

- 15 La purificación del primer producto 1233zd(E) deseado se realiza por destilación utilizando una o más de las columnas de destilación convencionales que operan en un modo continuo. El primer producto deseado purificado, 1233zd(E) se recoge y se dispone para venta. Los componentes ligeros y los componentes pesados se prealimentan al segundo reactor de fluoración (RXR 2).

- 20 La reacción en RXR 2 usa un catalizador de fluoración de fase líquida de concentración apropiada para conseguir la reacción deseada preferentemente. Se ha encontrado que un catalizador constituido por pentacloruro de antimonio (líquido en condiciones ambientales) que haya sido fluorado parcialmente o totalmente por acción de HF anhidro consigue el grado deseado de conversión sin que se formen subproductos no deseados. La fluoración del catalizador se lleva a cabo añadiendo una cantidad especificada de pentacloruro de antimonio a un recipiente reactor de temperatura controlada, no agitado, y añadiendo HF mediante un flujo gradual. Se generará una cantidad moderada de HCl en la operación. Condiciones: 10 °C a 50 °C y a aproximadamente 0 bar a 0,7 MPa manométrico (0 psig a 100 psig) de presión. Los catalizadores de fluoración adicionales que pueden usarse incluyen junto con pentacloruro de antimonio (todos son fluorados parcialmente o totalmente por acción de HF anhidro)  $TiCl_4$ ,  $TaCl_5$ ,  $SbCl_3$ .

- 25 La línea 2 de reacción hace uso de una reacción y columna de separación. La clave para esta reacción es la disposición del equipo. Es clave un reactor de temperatura controlada, no agitado, para el contacto de ambos materiales de alimentación con el catalizador líquido y una columna de destilación integrada (que opera en modo separación) que permite que salga el producto 245fa deseado (junto con HCl subproducto y suficiente HFA para formar el azeótropo), al tiempo que se retiene el volumen del HF, más compuesto infrafluorado y más el catalizador.

- 30 Preferiblemente, el reactor RXR 2 se construye de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del HF y el catalizador, tales como recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Dichos reactores de fluoración de fase líquida son conocidos en la técnica. Una vez que se ha preparado el catalizador, la reacción puede iniciarse inmediatamente con el calentamiento a la temperatura de reacción deseada. No se requiere que el flujo de HF para la preparación del catalizador sea discontinuo mientras el reactor se calienta a una temperatura de 85 °C a 115 °C.

- 35 Preferiblemente, la alimentación de HF se vaporiza y se sobrecalienta para proporcionar el calor necesario para mantener las temperaturas de operación del reactor apropiadas. Después puede iniciarse inmediatamente la adición de la alimentación orgánica (1233zd) para producir la reacción continua al tiempo que se mantiene el flujo de HF en una cantidad suficiente para producir el producto deseado más una cantidad en exceso considerando las pérdidas debidas a composiciones azeotrópicas de 245fa/HF que salen de la parte de arriba de la columna de destilación integrada. La reacción se lleva a cabo en condiciones ricas en HF para producir el producto de reacción, 245fa.

Son necesarios control apropiado de la temperatura del refrigerante y suficiente acción de reflujo para que sea eficaz la columna de separación. Las condiciones de operación generales que se ha encontrado que funcionan bien para la reacción y la separación son:

- 50 (a) presión de operación de 0,6 a 1 MPa manométrico (80 psig a 140 psig) mantenida mediante una válvula de control en el flujo que sale de la columna de separación;
- (b) temperatura del reactor de 85 °C a 115 °C, suministrada principalmente por sobrecalentamiento de la alimentación de HF vapor con vapor a alta presión a, de 120 °C a 150 °C, directamente en la mezcla de reacción y flujo de vapor en la camisa del reactor;
- 55 (c) aplicación de salmuera que enfría el intercambiador de calor en la parte de arriba de la columna de separación para inducir reflujo; temperatura en la porción central de la torre de rectificación aproximadamente 10 °C a 40 °C por debajo de la del reactor;

(d) entrada de calor adicional y

(e) velocidad de alimentación de HF para mantener las condiciones del reactor y de la torre de rectificación.

5 La corriente que sale del segundo reactor (RXR 2) entra en una columna de reciclado. Aquí los compuestos intermedios infrafluorados o sobrefluorados de ebullición alta y algo de HF se separan y se alimentan de vuelta al segundo reactor (RXR 2) para más reacción. Se prealimentan 245fa bruto, HF y HCl en el procedimiento integrado.

10 La corriente que sale de la columna (8) de reciclado se alimenta a una columna de recuperación de HCl. El HCl en esta corriente puede purificarse después y recogerse para venta usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza y se puede absorber en agua desionizada como HCl concentrado para venta. Opcionalmente, puede usarse absorbedor de agua o cáustica para retirar HCl (y HF si se usa esta opción) de la corriente bruta seguido por una columna de secado.

15 La corriente de cola de la columna (9) de HCl que contiene una mezcla de producto bruto de 245fa/componentes ligeros y aproximadamente el 30 % en peso al 50 % en peso de HF se alimenta a un extractor de ácido sulfúrico para retirar HF de esta mezcla. El HF se disuelve en el ácido sulfúrico y se separa de la mezcla orgánica. El HF se desorbe de la mezcla de ácido sulfúrico/HF por destilación por arrastre y se recicla de vuelta al reactor. La mezcla orgánica del destilado de cabeza del extractor de ácido sulfúrico puede requerir tratamiento (depuración o adsorción) para retirar trazas de HF antes de que se alimente al tren (11) de recuperación de producto 245fa o se prealimente al tercer reactor de deshidrofluoración (RXR 3). Se recicla el HF recuperado de vuelta al segundo reactor de fluoración (RXR 2). Esta etapa de recuperación de HF no es necesaria si se usó anteriormente un absorbedor (agua o cáustica).

20 La purificación del segundo producto, 245fa, consiste en dos columnas de destilación que operan de manera continua. La primera columna se usa para retirar productos finales ligeros, principalmente 1234ze(E) del 245fa y la segunda columna se usa para retirar los componentes más pesados. Los productos finales ligeros y pesados que se retiran de la parte de arriba de la primera columna y la cola de la segunda columna pueden reciclarse ambos de vuelta a una etapa de tratamiento más temprana como la etapa (7). Opcionalmente, los componentes ligeros del tren de recuperación de producto 245fa, principalmente 1234ze, pueden alimentarse al reactor de deshidrofluoración (RXR 3).

25 Una porción de la corriente de la etapa (10) y los componentes ligeros de la primera columna de destilación de la etapa (11) se alimentan a uno o más reactores de fase vapor catalizados donde se deshidrofluora el 245fa para producir el producto 1234ze(E) deseado y HF. El reactor o los reactores contienen catalizador de deshidrofluoración tal como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fluorado que facilita la conversión de 245fa en 1234ze(E). Las condiciones de reacción (temperatura, presión, velocidades de alimentación) se ajustan para conseguir el más alto rendimiento a producto 1234ze(E). Preferiblemente, el reactor se construye de materiales que sean resistentes a los efectos corrosivos del HF, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy. El efluente del reactor se prealimenta al sistema (13) de recuperación de HF. Opcionalmente, se realiza la reacción de deshidrofluoración en fase líquida usando una disolución cáustica como agente de deshidrofluoración. Si se utiliza esta opción, la corriente de producto se alimenta al sistema (14) de recuperación de producto 1234ze(E).

30 La corriente de producto que sale del reactor de deshidrofluoración (RXR 3) que contiene principalmente 1234ze(E), 1234ze(Z) y 245fa se alimenta al sistema de eliminación de HF. El HF de la corriente de 1234ze(E) bruto se retira usando una unidad de absorción de agua o cáustica seguido por una columna (13) de secado. Opcionalmente, puede usarse un sistema de extracción de ácido sulfúrico para recuperar HF. La corriente de producto bruto de alimentación de ácido se prealimenta al tren (14) de recuperación de producto 1234ze(E). La etapa de recuperación de ácido no es necesaria si se usó disolución cáustica en la etapa (12) de deshidrofluoración.

35 La purificación del tercer producto, 1234ze(E) consiste en dos columnas de destilación que operan de manera continua. La primera columna se usa para retirar productos finales ligeros (componentes ligeros) que se envían para su utilización. La segunda columna se usa para retirar los componentes más pesados (hidrocarburos pesados). Los productos finales pesados que se retiran de la cola de la segunda columna, principalmente 1234ze(Z) y 245fa no reaccionado, se reciclan de vuelta al reactor de deshidrofluoración (RXR 3).

40 Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar más la invención y no deberían considerarse como limitaciones de la invención.

#### Ejemplo 1

45 Como parte del desarrollo de un procedimiento de fase líquida para preparar 1233zd(E) se realizó un experimento no usando catalizador. El experimento usó un reactor Parr de 4 L (1 galón) y se hizo funcionar en un modo discontinuo. El experimento se denominó Exp #3. Véase también la figura 2.

55 Para el experimento se cargaron en el reactor 282,9 gramos de HF y 246,2 gramos de HCC-240fa (1,1,1,3,3-

5 pentacloropropano) (relación molar de 12,4 a 1 de HF:240fa) a temperatura ambiente. Se puso en marcha después el mezclador asegurándose de que el contenido del reactor se mezclaba bien. Después se calentó el reactor a la temperatura deseada. En el calentamiento la presión empezó a elevarse a medida que se producía HCl subproducto como resultado de una reacción de fluoración. Se calentó el reactor a aproximadamente 110 °C durante varias horas y se mantuvo. Se controló la presión en el intervalo de 1,7 a 2,24 MPa manométrico (250 psig a 325 psig) descargando el HCl generado en la reacción a una trampa de nieve carbónica (DIT, por sus siglas en inglés) enfriada con nieve carbónica. Cuando terminó la reacción después de aproximadamente 9,5 h, que se determinó por falta de generación de HCl, se descargó la presión del reactor en la DIT.

10 El producto bruto de la DIT se transfirió a un cilindro de absorción Monel de 1 L (congelado en nieve carbónica) con aproximadamente 400 gramos de agua. Se permitió que el cilindro de absorción se calentara a temperatura ambiente y se tomó una muestra de una capa orgánica que se había formado en el cilindro (estaban presentes capas acuosa y orgánica en el cilindro en la descarga) y se analizó por GC (cromatografía de gases, en inglés). Los resultados de la GC mostraron 4,48 % GC de 245fa, 90,61 % GC de 1233zd(E), 0,22 % GC de 244fa, 2,93 % GC de 1233zd(Z). La cantidad de componente orgánico recogido se cuantificó más tarde por análisis adicional de las diferentes fases y ascendió a 75,4 gramos.

15 Se recuperó el resto orgánico en el reactor después de la descarga enfriando rápidamente el reactor con aproximadamente 300 gramos a 400 gramos de agua para absorber HF y HCl y añadiendo después aproximadamente 100 gramos de tetracloruro de carbono. Se abrió después el reactor y se descargó su contenido en un bote de plástico. Se separó el componente orgánico de la fase acuosa mediante el uso de un embudo de decantación. La cantidad de hidrocarburos pesados recogida del reactor se calculó sustrayendo el peso de CCl<sub>4</sub> añadido al reactor del peso total de fase orgánica recogida y ascendió a 96,9 gramos. Siguieron análisis GC/MS y GC de la capa orgánica y revelaron tres picos distintos atribuidos a especies infrafluoradas HCFC-241fa, 91,057 % GC, HCFC-242fa, 0,760 % GC y el material de partida HCC-240fa, 8,183 % GC.

20 Las condiciones experimentales y los resultados del análisis por GC de los productos de reacción se presentan en la figura 2 y las tablas presentadas a continuación.

25 La figura 2 ilustra los perfiles de presión y temperatura de la reacción que se observaron usando el experimento 3 en un reactor Parr de 4 L (1 galón). Se cargó el reactor con 282,9 gramos de HF y 246,2 gramos de 240fa. El análisis de los productos de reacción se presenta en la tabla 1 a continuación.

Tabla I - Exp. #3. Catalizador: Sin catalizador

Cargado al reactor	Peso (moles)
HF	282,9 gramos (14,145 mol)
240fa	246,2 gramos (1,138 mol)
Productos de reacción recogidos	Peso
Productos volátiles de la DIT	75,4 gramos (4,48 % GC de 245fa, 90,61 % GC de 1233zd(E), 0,22 % GC de 244fa, 2,93 % GC de 1233zd(Z))
Hidrocarburos pesados del reactor	96,9 gramos (0,760 % GC de G-242, 91,057 % GC de G-241, 8,183 % GC de G-240fa)

30

## Ejemplo 2

### Deshidrofluoración de 245fa

35 Se llevó a cabo la reacción en un reactor de lecho empaquetado Monel de 5 cm (dos pulgadas) de diámetro interno cargado con 760 mL de catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fluorado. Se alimentó la corriente de producto bruto que salía del reactor a un depurador de KOH y después a una única columna de destilación que operaba en un modo continuo. Se recogió el producto de 1234ze(E) junto con impurezas ligeras como un destilado de la parte superior de la columna de destilación. Se recicló la corriente que consistía principalmente en 245fa no reaccionado y 1234ze(Z) subproducto de vuelta al reactor de la cola del evaporador. Se llevó a cabo la reacción a una temperatura del lecho

## ES 2 657 389 T3

5 catalítico de 240 °C a 290 °C (más frío en la entrada del reactor), a una presión del reactor de 36 kPa manométrico (5,2 psig), una velocidad de alimentación de 245fa constante de 0,54 kg/h (1,2 lb/h), una velocidad de alimentación de reciclado variando entre 0,36 kg/h y 0,44 kg/h (0,8 lb/h y 0,98 lb/h) para mantener un nivel de líquido constante en el evaporador y una velocidad de retirada de destilado de cabeza constante de 0,46 kg/h (1,02 lb/h, que es equivalente a una productividad de trans-1234ze de 610 kg/m<sup>3</sup>/h (38 lb/pie<sup>3</sup>/h)).

10 Durante la operación continua, se analizaron periódicamente las alimentaciones y los productos en diferentes puertos de muestreo. La tabla a continuación presenta los resultados obtenidos en diferentes fases de la reacción. El producto de destilado de cabeza contiene de 40 ppm a 100 ppm de 1234yf, de 400 ppm a 500 ppm de trifluoropropino, 99,9+ % de trans-1234ze y aproximadamente 70 ppm de 1234zc, que indica que una columna de destilación no es suficientemente eficaz para la separación de productos. La tabla II a continuación proporciona información adicional. Véase también la figura 3.

Tabla II

Composiciones de la alimentación reciclada, la alimentación combinada y productos en diferentes puertos de muestreo.						
Componente	Tiempo en funcionamiento, h	Alimentaciones		Productos		
		Corriente de reciclado	Corriente combinada	Antes del depurador	Después del depurador	Destilado de cabeza
		% en moles	% en moles	% en moles	% en moles	% en moles
1234yf	180-200	0,0000	0,0000	0,0079	0,0073	0,0104
3,3,3-trifluoropropino		0,0000	0,0000	0,0274	0,0504	0,0068
trans-1234ze		0,0875	0,0198	59,9176	64,0869	99,9148
1234zc		0,0448	0,0089	0,0387	0,0312	0,0067
245fa		62,9943	89,7248	27,8974	22,6660	0,0000
cis-1234ze		36,7607	10,2093	12,0646	13,1091	0,0000
Otros		0,1127	0,0372	0,0465	0,0490	0,0000
1234yf	630-650	0,0000	0,0000	0,0026	0,0035	0,0050
3,3,3-trifluoropropino		0,0000	0,0000	0,0173	0,0341	0,0468
trans-1234ze		0,0602	0,0780	56,4184	60,0081	99,9482
1234zc		0,0372	0,0111	0,0341	0,0306	0,0000
245fa		69,0474	88,6978	32,1915	27,4337	0,0000
cis-1234ze		30,6267	11,1300	11,2364	12,3887	0,0000
Otros		0,2285	0,0831	0,0996	0,1015	0,0000
1234yf	1240-1280	0,0000	0,0000		0,0016	0,0039



Composiciones de la alimentación reciclada, la alimentación combinada y productos en diferentes puertos de muestreo.

Componente	Tiempo en funcionamiento, h	Alimentaciones		Productos		
		Corriente de reciclado	Corriente combinada	Antes del depurador	Después del depurador	Destilado de cabeza
		% en moles	% en moles	% en moles	% en moles	% en moles
3,3,3-trifluoropropino		0,0000	0,0475		0,0255	0,0429
trans-1234ze		0,0958	0,0000		56,5567	99,9531
1234zc		0,0393	0,0184		0,0278	0,0067
245fa		72,3724	85,9086		31,8216	0,0000
cis-1234ze		27,3347	13,9411		11,4973	0,0000
Otros		0,1578	0,0844		0,0695	0,0001

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la destilación continua de la mezcla bruta que consiste esencialmente en HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z) y HFC-245fa que se produjo en el ejemplo 2.

5 La columna de destilación consistía en un evaporador de 40 L (diez galón), diámetro interno de 5 cm (dos pulgadas) por columna de 3 m (diez pies) empaquetada con empaquetamiento de destilación propack y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba provista de indicador de nivel del evaporador; transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se llevó a cabo a una presión de aproximadamente 0,3 MPa manométrico (50 psig) y presión diferencial de aproximadamente 43 cm (17 pulgadas) de H<sub>2</sub>O en modo continuo.

10 La alimentación que consistía esencialmente en HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z), HFC-245fa y una pequeña cantidad de impurezas (véase la tabla III a continuación) se alimentó de manera continua por el puerto de entrada en la cola de la columna de destilación a una velocidad de aproximadamente 0,793 kg/h (1,75 lb/h). El destilado que consistía esencialmente en HFO-1234ze(E) e impureza ligera (véase la tabla III) se recogió de la parte superior del condensador a la velocidad de aproximadamente 0,463 kg/h (1,02 lb/h). La corriente que consistía esencialmente en HFC-245fa y HFO-1234ze(Z), (véase la tabla III a continuación) se extrajo de manera continua de la cola del evaporador a la velocidad de aproximadamente 0,33 kg/h (0,73 lb/h) para mantener el nivel de material en el evaporador a aproximadamente el 40 %. Se llevó a cabo la destilación de manera continua durante aproximadamente 1000 horas.

20 Tabla III

Composición de las corrientes de la columna de destilación de 1234ze(E).						
	3,3,3-trifluoropropino en peso %	HFO-1234ze(E) en peso %	HFO-1234zc en peso %	HFO-1234ze(Z) en peso %	HCFO-1233zd en peso %	HFC-245fa en peso %
Composición de la alimentación	0,0263	58,1003	0,0253	11,3939	traza	30,4542
Composición del destilado	0,0497	99,9503	0,0000	-	-	-

## ES 2 657 389 T3

Composición de las corrientes de la columna de destilación de 1234ze(E).											
	3,3,3-trifluoropropino en peso	%	HFO-1234ze(E) en peso	%	HFO-1234zc en peso	%	HFO-1234ze(Z) en peso	%	HCFO-1233zd en peso	%	HFC-245fa % en peso
Composición de las colas	-		0,0801		0,0604		27,1886		traza		72,6709

### Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la reacción semicontinua donde se alimentó de manera continua HF en una carga de catalizador de tetracloruro de titanio y 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa).

- 5 Se preparó un reactor agitado, con camisa, vacío, de 40 L (diez galón), limpio, de construcción de Hastelloy C. Se conectó este reactor a una tubería revestida con PTFE, vertical, de diámetro interno de 5 cm (dos pulgadas) que contenía material de empaquetamiento (torre de rectificación), que a su vez se conectó a un intercambiador de calor de destilado de cabeza. Al intercambiador de calor se suministró circulación de salmuera a -40 °C en el lado de la carcasa. Se trataron los vapores que salían de esta torre de rectificación por un depurador en el que se hizo circular disolución acuosa de hidróxido de potasio, diluida, a temperatura controlada. Se recogieron los vapores que salían de esta torre de rectificación en un cilindro enfriado, (-40 °C) pesado, referido como el cilindro de recogida de producto, seguido por un cilindro más pequeño en serie enfriado en un baño de nieve carbónica.

15 Para este ejemplo, se alimentaron 6,4 kg (14 lb) de HF anhidro para asegurar la fluoración catalítica. A continuación, se añadieron 0,68 kg (1,5 lb) de TiCl<sub>4</sub> como catalizador. Se generó inmediatamente HCl como se observa por la acumulación de presión en el reactor. Después de que se redujera la presión por descarga de la mayoría del HCl del sistema, se añadieron 2,3 kg (5 lb) de HCC-240fa. Se calentó el reactor. A aproximadamente 85 °C empezó a generarse HCl indicando que se había iniciado la reacción de fluoración. La presión del sistema se controló a aproximadamente 0,83 MPa manométrico (120 psig). Después se alimentó de manera continua HF adicional y se recogió producto en el cilindro de recogida de producto hasta que se consumió el HCC-240fa.

20 El análisis por 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; 0,2 % de trifluoropropino.

### Ejemplo 5

25 Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF, HCFO-1233zd y HCFC244fa según algunas realizaciones preferidas de la presente invención.

30 Se vaporizó una mezcla que consistía en aproximadamente el 70 % en peso de HCFO-1233zd(E) y aproximadamente el 30 % en peso de HF y se alimentó a la cola de una columna empaquetada a una velocidad de alimentación de aproximadamente 1,3 kg/h (2,9 lb por hora) durante aproximadamente 4 horas. Se alimentó de manera continua una corriente de aproximadamente el 80 % en peso de ácido sulfúrico (80/20 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O) con aproximadamente el 2 % de HF disuelto en la misma, a la parte de arriba de la misma columna empaquetada a una velocidad de alimentación de aproximadamente 2,5 kg/h (5,6 lb por hora) durante el mismo cuadro temporal. Una corriente gaseosa que sale de la parte superior de la columna comprende HCFO-1233zd(E) con menos del 1,0 % en peso de HF en la misma. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en las colas de la columna aumenta desde el 2,0 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso.

35 Se recogen las colas de la columna que contienen ácido sulfúrico y aproximadamente el 15 % en peso de HF y se cargaron en un recipiente revestido de Teflon® de 8 L (dos galón). Se calienta la mezcla a aproximadamente 140 °C para vaporizar y evaporar de manera instantánea HF producto, que se recoge. El producto HF recogido contiene aproximadamente 6000 ppm de agua y 500 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contiene aproximadamente 500 ppm de COT (carbono orgánico total).

40 El HF recogido de la destilación instantánea se destila en una columna de destilación y se recupera HF anhidro. El HF anhidro recuperado contiene menos de 50 ppm de impurezas de azufre y menos de 100 ppm de agua.

### Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la purificación del producto bruto de 1233zd(E) exento de ácido.

45 Se cargaron 42 kg (92 lb) de material bruto de 1233zd exento de ácido producido en el ejemplo 1 en una columna de destilación discontinua. El material bruto contenía aproximadamente 94 % de área GC y 6 % de área GC de

impurezas. La columna de destilación consistía en un evaporador de 37,5 L (10 galón), diámetro interno de 5 cm (dos pulgadas) por columna propack de 3 m (10 pies) y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba provista de transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. Se recuperaron aproximadamente 3 kg (7 lb) de un corte de componentes ligeros que consistía principalmente en 1234ze(Z+E), trifluoropropino, 245fa y 1233zd(E). Se recogieron 37 kg (82 lb) de 99,8+ % de área GC de 1233zd(E). El residuo del evaporador que ascendía a aproximadamente 1 kg (3 lb) fue principalmente 244fa, 1233zd(Z), dímero de 1233zd y 1233zd(E). La recuperación de 99,8+ % de área GC de 1233zd(E) puro fue 94,8%.

#### Ejemplo 7

10 En este ejemplo, se demuestra una fluoración de fase líquida continua de una corriente mezclada que contiene 1233zd(Z) y 1233zd(E). El catalizador de fluoración para el ejemplo es  $SbCl_5$ .

15 6500 gramos de  $SbCl_5$  están contenidos en un reactor de fase líquida revestido de Teflon® provisto de una torre de rectificación catalítica, una columna empaquetada de diámetro interno de 5 cm (dos pulgadas) y un condensador cuya función es devolver catalizador ocluido, algo del HF no reaccionado y algo del componente orgánico no reaccionado de vuelta al reactor cuando está funcionando el sistema en un modo de reacción continuo. El reactor tiene un diámetro interno de 7 cm (2,75 pulgada) x 91 cm (36 pulgada) de largo y no está provisto de mezclador/agitador. Se calienta el reactor a entre aproximadamente 85 °C y 87 °C. Después se activa el catalizador por adición de 1500 gramos de HF seguido por 1500 gramos de  $Cl_2$ . El HCl generado por la fluoración del catalizador eleva la presión del sistema de reacción a aproximadamente 0,7 MPa manométrico (100 psig) donde se controla.

20 Empieza primero la alimentación de HF gaseoso, continua. Se burbujea en el catalizador líquido a través de un tubo de inmersión a una velocidad de 0,86 kg/h (1,9 lb/h) y cuando se habían añadido 0,45 kg (1,0 lb) de HF, se introdujo la corriente de alimentación orgánica mezclada. También entra el catalizador líquido mediante un tubo de inmersión y consiste en aproximadamente el 95 % de 1233zd(E) y el 5 % de 1233zd(Z). El componente orgánico mezclado se alimenta de manera continua a una velocidad de 0,91 kg/h (2,0 lb/h). La relación molar de HF a material bruto orgánico es 7:1. La temperatura de la reacción se mantiene a de 90 °C a 95 °C y la presión se mantiene a 0,83 MPa manométrico (120 psig). 245fa, componentes orgánicos no reaccionados, subproductos orgánicos, HCl y HF no reaccionado salen por la parte superior de la columna *catstripper*. Se realiza de manera continua el experimento durante más de 500 horas y la conversión promedio de la materia bruta orgánica es mayor que el 99,5 % mientras que la selectividad para 245fa alcanza el 99,5 %. Se alimenta de manera continua  $Cl_2$  (0,02 mol/mol de componente orgánico) a la mezcla de reacción en una base periódica mediante un tubo de inmersión para mantener el catalizador activo.

#### Ejemplo 8

35 Se puso en contacto material de 245fa bruto que salía de un sistema de reacción de fluoración de planta piloto de 190 L (cincuenta galón) con agua en una columna de absorción para retirar HCl y HF. Sólo quedó una cantidad traza de ácido. Después se puso en contacto esta corriente mediante una corriente cáustica diluida en un segundo absorbedor retirando el ácido restante. Después se hizo pasar la corriente por una columna que contenía tamices moleculares X13 para retirar la humedad que se hubiera añadido a la corriente durante el contacto con agua durante la etapa de eliminación de ácido.

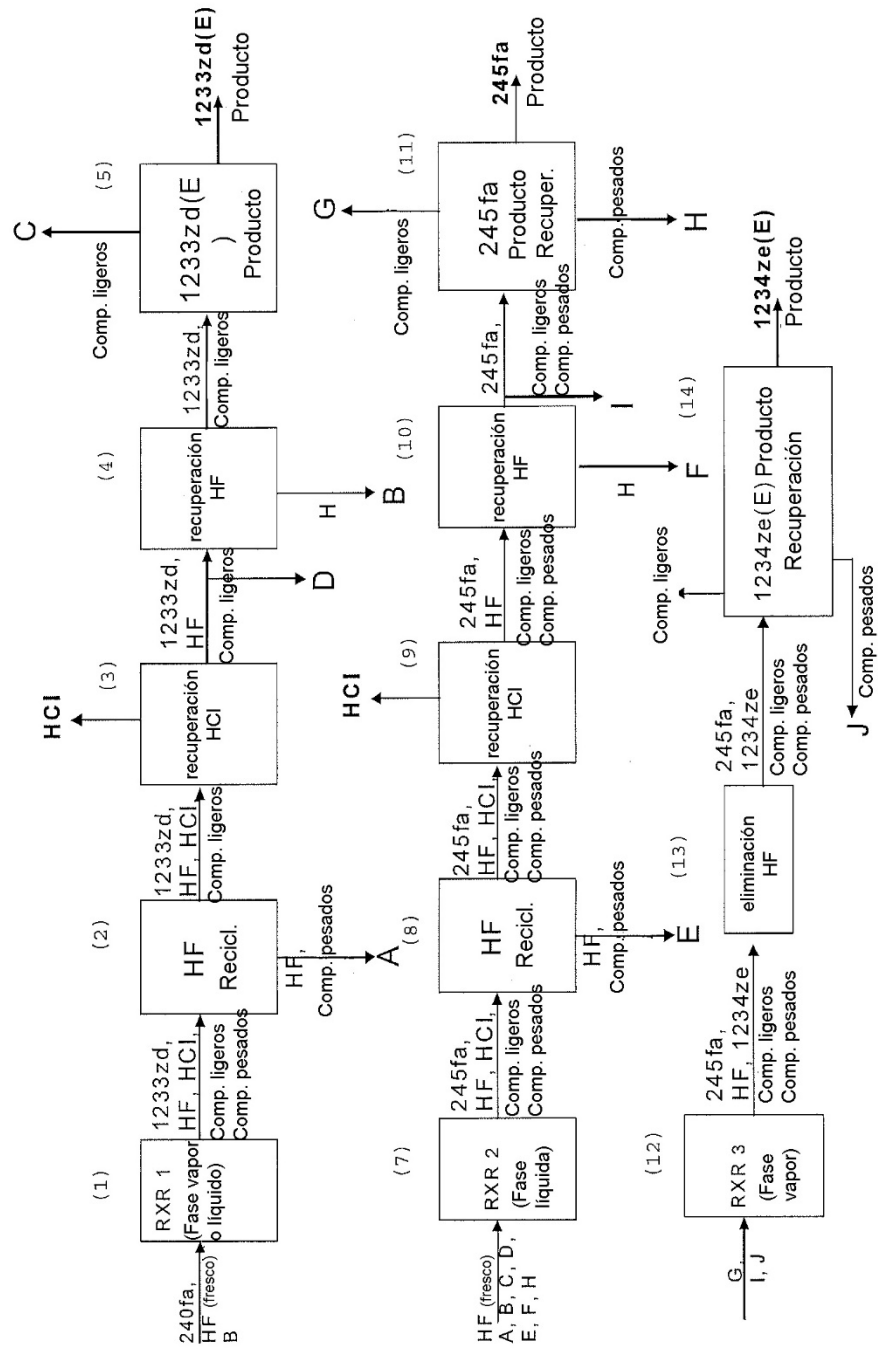
#### Ejemplo 9

45 Después se destiló de manera continua el material de 245fa bruto seco y exento de ácido del ejemplo 8 a una pureza mayor que el 99,95 % usando una serie de dos columnas de destilación convencionales para retirar la mayoría de las impurezas de baja y alta ebullición.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación integrado para coproducir (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, (E)1,3,3,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano partiendo de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) que comprende las etapas de:
- 5 (a) en un primer reactor, llevar a cabo la fluoración de HCC-240fa para producir (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E));
- (b) en un segundo reactor, llevar a cabo la fluoración de 1233zd(E) para producir 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (245fa) y
- 10 (c) en un tercer reactor, llevar a cabo la deshidrofluoración de 245fa para producir (E)1,3,3,3-tetrafluoropropeno (1234ze(E)).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) es una reacción de fase líquida realizada en ausencia del catalizador.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) es una reacción de fase líquida usando un catalizador de fluoración.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) es una reacción de fase vapor usando un catalizador de fluoración.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) es una reacción de fase vapor usando un catalizador de fluoración.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (c) es una reacción de fase líquida usando una disolución cáustica.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (c) es una reacción de fase vapor usando un catalizador de deshidrofluoración.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- (a) fluoración de HCC-240fa usando HF en un primer reactor;
- 25 (b) separación de HF y compuestos orgánicos pesados que se alimentan después a un segundo reactor de fluoración;
- (c) separación y purificación de HCl subproducto;
- (d) separación de HF que se alimenta después al segundo reactor de fluoración,
- (e) purificación del primer producto, 1233zd(E);
- 30 (f) fluoración de 1233zd(E) con HF para producir el segundo coproducto, 245fa;
- (g) purificación del segundo coproducto, 245fa;
- (h) deshidrofluoración de 245fa para producir 1234ze(E) en un tercer reactor y
- (i) purificación del tercer coproducto, 1234ze(E).

**Figura 1**  
 Coproducción de 1233zd(E), 1234ze(E) y 245fa con HCl y ácido sulfúrico. Recuperación de HF - Procedimiento integrado



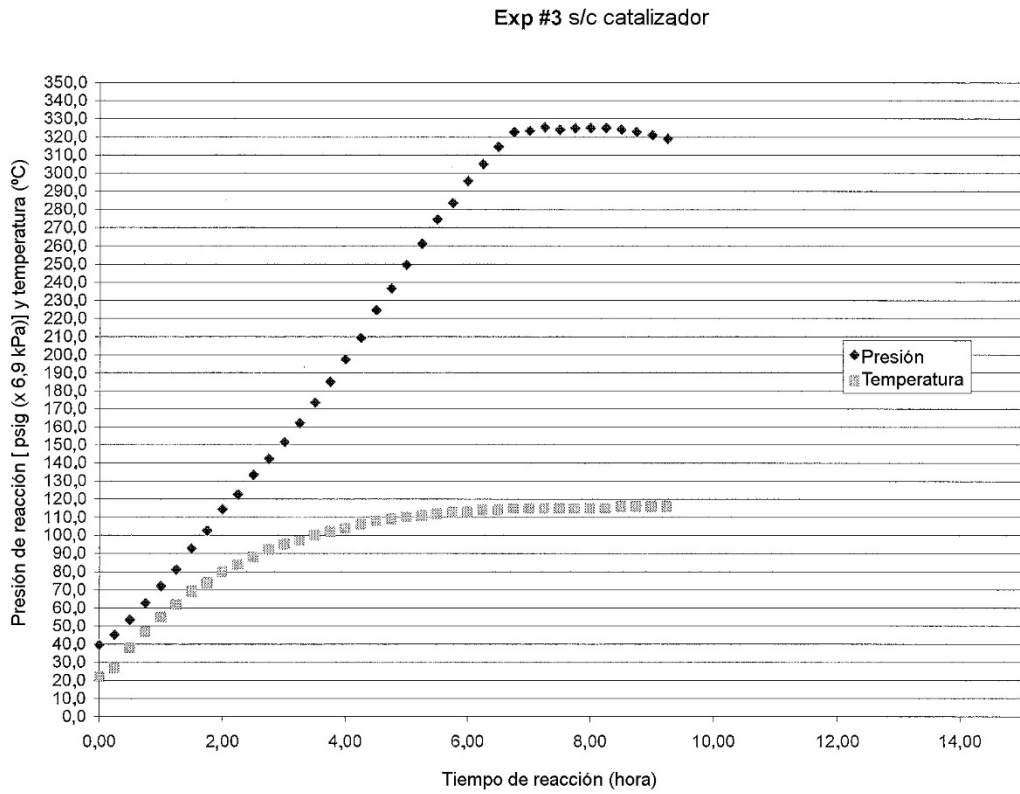


Figura 2. Perfiles de presión y temperatura de la reacción que se observaron durante el experimento 3 en reactor Parr de 4 L (1 galón)

Figura 3

Distribución de producto en muestras después de depurador como una función del tiempo de funcionamiento

