



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 675 146

61 Int. Cl.:

C07C 21/18 (2006.01) **B01D 3/36** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 09.12.2014 PCT/FR2014/053228

(87) Fecha y número de publicación internacional: 25.06.2015 WO15092211

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.12.2014 E 14827806 (2)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 23.05.2018 EP 3083537

(54) Título: Composiciones azeotrópicas a base de fluoruro de hidrógeno y de Z-3,3,3-trifluoro-1cloropropeno

(30) Prioridad:

19.12.2013 FR 1362982

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **09.07.2018**

(73) Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%) 420, rue d'Estienne d'Orves 92700 Colombes, FR

(72) Inventor/es:

DEUR-BERT, DOMINIQUE; PIGAMO, ANNE y BONNET, PHILIPPE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Composiciones azeotrópicas a base de fluoruro de hidrógeno y de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno

Campo de la invención

5

10

35

45

La presente invención se refiere a composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas a base de fluoruro de hidrógeno y de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.

Antecedentes de la invención

El 3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno o también 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd) existe en forma de dos isómeros: el isómero cis, es decir el Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno (HCFO-1233zdZ), y el isómero trans, es decir el E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno (HCFO-1233zdE). Tienen puntos de ebullición diferentes, respectivamente de 18,5°C para el compuesto trans y de 39,5°C para el compuesto cis.

Los fluidos a base de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno (HCFO-1233zdE) han encontrado numerosas aplicaciones en diferentes campos industriales, principalmente como fluidos de transferencia de calor, propulsores, agentes espumantes, agentes de soplado, dieléctricos gaseosos, medios de polimerización o monómeros, fluidos soportes, agentes abrasivos, agentes de secado y fluidos para unidad de producción de energía.

- La fabricación del HCFO-1233zdE se acompaña de una multitud de subproductos, que tienen un punto de ebullición próximo al HCFO-1233zdE. Esto lleva a etapas de purificación bastante complejas y costosas. Las dificultades encontradas en el transcurso de la purificación del HCFO-1233zdE generalmente implican una pérdida consecuente de producto deseado. Además, los subproductos pueden formar composiciones azeotrópicas con el HCFO-1233zdE, haciendo que sea difícil incluso imposible la separación por destilación simple.
- 20 El documento US 6.013.846 describe una composición azeotrópica de HCFO-1233zd y fluoruro de hidrógeno (HF). El documento no precisa la forma isomérica del HCFO-1233zd.
 - El documento US 6.328.907 describe una composición azeotrópica de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) y de HF.
 - El documento US 8.378.158 describe una composición casi azeotrópica de HCFO-1233zdZ y de HF.
- 25 El documento US 7.423.188 describe una composición azeotrópica de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234zeE) y de HF.
 - El documento WO 2008/002500 describe una composición azeotrópica de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234zeZ) y de HF.
- El documento US 7.183.448 describe una composición azeotrópica de HFC-245fa y de HCFO-1233zd. Se precisa en el documento que el azeótropo se obtiene con el isómero trans del HCFO-1233zd.
 - El documento US 8.075.797 describe una composición casi azeotrópica de HF, de HFC-245fa y de HCFO-1233zd. Se precisa en el documento que el casi azeótropo se obtiene con el isómero trans del HCFO-1233zd.
 - Todavía existe la necesidad de proporcionar otras composiciones azeotrópicas y principalmente composiciones azeotrópicas a base de compuestos susceptibles de intervenir en la fabricación del HCFO-1233zdE. Ahora bien, de forma general, los azeótropos son difícilmente previsibles.

Resumen de la invención

La invención se refiere en primer lugar a una composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y uno o varios compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

- Según un modo de realización, el o los compuestos (hidro)halogenocarbonados comprenden 3 átomos de carbono, y se eligen preferentemente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos.
 - Según un modo de realización, el o los compuestos (hidro)halogenocarbonados se eligen entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorofluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los triclorofluoropropenos, los diclorodifluoropropenos, los clorotrifluoropropenos y los tetrafluoropropenos.

Según un modo de realización, la composición de la invención comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

Según un modo de realización, la composición de la invención comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

Según un modo de realización, la composición de la invención comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

5

15

25

30

35

45

Según un modo de realización, la composición de la invención comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

Según un modo de realización, la composición de la invención es una mezcla ternaria, y preferentemente es una mezcla de fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.

Según un modo de realización, la composición de la invención es una mezcla cuaternaria, y preferentemente es una mezcla:

- de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
- de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
- de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 20 Según un modo de realización, la composición de la invención es una mezcla quinaria, y preferentemente es una mezcla:
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

Según un modo de realización, la composición de la invención es una mezcla senaria, y preferentemente es una mezcla:

- de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.

Según un modo de realización, la composición de la invención es heteroazeotrópica o casi heteroazeotrópica.

Según un modo de realización, la composición de la invención comprende de 1 a 85% en peso, preferentemente de 1 a 80% en peso, de forma más particularmente preferida de 5 a 80% en peso y de forma muy particularmente preferida de 5 a 75% en peso de fluoruro de hidrógeno; y/o de 15 a 99% en peso, preferentemente de 20 a 99% en peso, de forma más particularmente preferida de 20 a 95% en peso y de forma muy particularmente preferida de 25 a 95% en peso de compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

Según un modo de realización, la composición de la invención tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,5 a 9 bares absolutos.

- La invención se refiere también a un procedimiento de producción de un compuesto (hidro)halogenocarbonado principal, que comprende:
 - la formación de una mezcla de compuestos que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados;
 - la destilación de esta mezcla, que permite recoger por una parte una composición azeotrópica de la invención y por otra parte al menos uno de los compuestos de la mezcla.

Según un modo de realización, la destilación permite recoger por una parte una composición azeotrópica de la invención y por otra parte fluoruro de hidrógeno; o bien por una parte una composición azeotrópica de la invención y por otra parte E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.

Según un modo de realización, el procedimiento de la invención es un procedimiento de producción de 3,3,3,-trifluoro-1-cloropropeno y preferentemente de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.

Según un modo de realización, la mezcla de compuestos se obtiene después de una etapa de fluoración que comprende la reacción de un compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno.

Según un modo de realización, la composición azeotrópica recogida se separa, preferentemente por decantación, en dos fracciones líquidas no miscibles, es decir una fracción rica en fluoruro de hidrógeno y una fracción pobre en fluoruro de hidrógeno, conteniendo la fracción rica en fluoruro de hidrógeno una proporción de fluoruro de hidrógeno más elevada que la fracción pobre en fluoruro de hidrógeno; y siendo la fracción rica en fluoruro de hidrógeno reciclada si es necesario hacia la etapa de fluoración. La fracción pobre en fluoruro de hidrógeno puede someterse a una destilación para permitir recoger por una parte una composición azeotrópica de la invención y por otra parte E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.

Según un modo de realización, el compuesto clorado de partida que reacciona con el fluoruro de hidrógeno es el 1,1,1,3,3-pentacloropropano o el 1,1,3,3-tetracloropropeno.

La presente invención permite responder a la necesidad mencionada anteriormente. Proporciona más particularmente composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas a partir de compuestos susceptibles de intervenir en la fabricación de diferentes compuestos (hidro)halogenocarbonados, y principalmente en la fabricación del HCFO-1233zdE.

La identificación de estas composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas permite así mejorar principalmente la eficacia y los rendimientos de los procedimientos de producción de compuestos (hidro)halogenocarbonados, y principalmente de producción de HCFO-1233zdE.

En un modo de realización preferido, estas composiciones son heteroazeotrópicas, es decir son composiciones cuyo líquido condensado forma dos disoluciones no miscibles que se pueden separar fácilmente, por ejemplo por decantación. Esto supone una ventaja considerable para las operaciones de purificación consideradas.

Breve descripción de las figuras

20

30

40

La figura 1 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 1, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B y C corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 1).

La figura 2 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 2, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C y D corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 2).

La figura 3 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 3, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C y D corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 3).

La figura 4 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 4, para la isoterma de 25°C. En abscisa figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C y D corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 4).

La figura 5 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 5, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C, D y E corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 5).

La figura 6 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 6, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C, D y E corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 6)

La figura 7 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 7, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C, D y E corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 7).

La figura 8 representa la presión de vapor (en ordenadas, en bares absolutos) de mezclas según la invención según el ejemplo 8, para la isoterma de 25°C. En abscisas figura la fracción másica de HF en la composición. Las curvas A, B, C, D, E y F corresponden a diferentes composiciones en compuestos (hidro)halogenocarbonados (véase el ejemplo 8).

Descripción de modos de realización de la invención

La invención se describe ahora más en detalle y de forma no limitativa en la siguiente descripción.

Salvo mención contraria todas las proporciones mencionadas en la presente solicitud son proporciones másicas.

La invención proporciona composiciones azeotrópicas, casi azeotrópicas, heteroazeotrópicas y casi heteroazeotrópicas.

Una mezcla es considerada como azeotrópica cuando la presión en el punto de rocío es igual a la del punto de burbuja, lo que significa que la composición del vapor es igual a la del líquido condensado.

Una mezcla es considerada como casi azeotrópica cuando la presión en el punto de rocío es sustancialmente igual a la del punto de burbuja, lo que significa que la composición de vapor es sustancialmente igual a la del líquido condensado: por ejemplo, la diferencia de presión entre la presión en el punto de rocío y la presión en el punto de burbuja es inferior o igual a 5%, sobre la base de la presión en el punto de burbuja.

Una mezcla heteroazeotrópica es una mezcla azeotrópica cuyo líquido condensado forma dos disoluciones no miscibles que se pueden separar fácilmente, por ejemplo por decantación.

Una mezcla casi heteroazeotrópica es una mezcla casi azeotrópica cuyo líquido condensado forma dos disoluciones no miscibles que se pueden separar fácilmente, por ejemplo por decantación.

Las composiciones según la invención comprenden HF, HCFO-1233zdZ y uno o varios compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

Los compuestos (hidro)halogenocarbonados son compuestos a base de átomos de carbono, halógeno(s) y opcionalmente hidrógeno; ventajosamente, son compuestos a base de átomos de carbono, cloro y/o flúor, y opcionalmente hidrógeno. Se trata ventajosamente de alcanos o alquenos sustituidos parcial o totalmente con átomos de halógenos, principalmente de cloro y/o flúor.

Según un modo de realización particular, los compuestos (hidro)halogenocarbonados susceptibles de ser utilizados en el marco de la invención comprenden 1 ó 2 átomos de carbono.

También se pueden elegir principalmente entre:

- el clorometano (HCC-40);

5

10

15

20

- el cloropentafluoroetano (HCFC-115);
- el clorotetrafluoroetano (HFCF-124) es decir el 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano y el 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano;
- el pentafluoroetano (HFC-125);
- el clorotrifluoroetano, es decir en particular el 1-cloro-1,2,2-trifluoroetano (HCFC-133), el 1-cloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-133a) y el 1-cloro-1,1,2-trifluoroetano (HCFC-133b);
 - el tetrafluoroetano, es decir en particular el 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134) y el 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a):
 - el clorodifluoroetano, es decir en particular el 1-cloro-2,2-difluoroetano (HCFC-142), el 1-cloro-1,2-difluoroetano (HCFC-142a) y el 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b);
- el trifluoroetano, es decir en particular el 1,1,2-trifluoroetano (HFC-143) y el 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a);
 - el difluoroetano, es decir en particular el 1,1-difluoroetano (HFC-152a) y el 1,2-difluoroetano (HFC-152);
 - el difluoroetileno, es decir el 1,2-difluoroetileno (HFO-1132) y el 1,1-difluoroetileno (HFO-1132a); y
 - el fluoroetileno (HFO-1141).

Según un modo de realización particular, los compuestos (hidro)halogenocarbonados susceptibles de ser utilizados en el marco de la invención comprenden 3 átomos de carbono.

También se pueden elegir principalmente entre:

- el diclorohexafluoropropano, es decir en particular el 1,2-dicloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HCFC-216ba), el 1,3-dicloro-1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano (HCFC-216ca), el 1,1-dicloro-1,2,2,3,3,3-hexafluoropropano (HCFC-216cb) y el 2,2-dicloro-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HCFC-216aa);

- el cloroheptafluoropropano, es decir en particular el 1-cloro-1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropano (HCFC-217ca), y el 2-cloro-1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HCFC-217ba);
- el octafluoropropano (HFC-218);

- el dicloropentafluoropropano es decir en particular el 2,2-dicloro-1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HCFC-225aa), 2,3-dicloro-1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225bb), el 3,3-dicloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-225ca), el 1,3-dicloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-225cb), el 1,1-dicloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropano (HCFC-225cc), el 1,2-dicloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-225da), el 1,3-dicloro-1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HCFC-225cb) y el 1,1-dicloro-1,2,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-225eb);
- el clorohexafluoropropano es decir en particular el 2-cloro-1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HCFC-226ba), el 3-cloro-1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HCFC-226cb), el 2-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HCFC-226da) y el 1-cloro-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropano (HCFC-226ea);
 - el heptafluoropropano, es decir en particular el 1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ca) y el 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea):
- el diclorotetrafluoropropano, es decir en particular el 2,2-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234aa), el 2,2-dicloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-234ab), el 1,2-dicloro-1,2,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234ba), el 2,3-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoropropano (HCFC-234bb), el 1,2-dicloro-1,1,2,3-tetrafluoropropano (HCFC-234cb), el 1,3-dicloro-1,2,2,3-tetrafluoropropano (HCFC-234cb), el 1,3-dicloro-1,1,2,2-tetrafluoropropano (HCFC-234cc), el 1,1-dicloro-1,2,2,3-tetrafluoropropano (HCFC-234cd), el 2,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234da), el 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234fb), el 1,1-dicloro-2,3,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234ea), el 1,3-dicloro-1,1,2,3-tetrafluoropropano (HCFC-234eb), el 1,1-dicloro-1,2,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234ec) y el 1,2-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-234db);
- el cloropentafluoropropano, es decir en particular el 1-cloro-1,2,2,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235ca), el 3-cloro-1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HCFC-235ca), el 1-cloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HCFC-235cb), el 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235da), el 1-cloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235cb), el 3-cloro-1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HCFC-235cb), el 2-cloro-1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HCFC-235ba) y el 2-cloro-1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HCFC-235bb);
- el hexafluoropropano, es decir en particular el 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano (HFC-236cb), el 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ca), el 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (HFC-236fa) y el 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ca);
 - el tetraclorofluoropropano, es decir en particular el 1,1,3,3-tetracloro-1-fluoropropano (HCFC-241fa), el 1,1,1,3tetracloro-3-fluoropropano (HCFC-241fb), el 1.1.3.3-tetracloro-2-fluoropropano (HCFC-241ea), el 1.1.1.3-tetracloro-2fluoropropano (HCFC-241eb), el 1,1,2,3-tetracloro-3-fluoropropano (HCFC-241da), el 1,1,2,3-tetracloro-1-1,1,2,3-tetracloro-2fluoropropano 1,1,1,2-tetracloro-3-fluoropropano (HCFC-241db), el (HCFC-241dc), el (HCFC-241ba), 1,1,1,2-tetracloro-2-fluoropropano fluoropropano el (HCFC-241bb), el 1,2,2,3-tetracloro-1-(HCFC-241aa), el 1,1,2,2-tetracloro-3-fluoropropano (HCFC-241ab) y el fluoropropano 1,1,2,2-tetracloro-1fluoropropano (HCFC-241ac);
- el triclorodifluoropropano, es decir en particular el 1,3,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242fa), el 1,1,3-tricloro-40 1,3-difluoropropano (HCFC-242fb), 1,1,1-tricloro-3,3-difluoropropano (HCFC-242fc), el 1,1,3-tricloro-2,3-(HCFC-242ea), 1,1,3-tricloro-1,2-difluoropropano (HCFC-242eb), 1,1,1-tricloro-2,3difluoropropano (HCFC-242da), difluoropropano (HCFC-242ec), 1,2,3-tricloro-1,3-difluoropropano 1,1,2-tricloro-3,3el el difluoropropano (HCFC-242db), 1,2,3-tricloro-1,1-difluoropropano (HCFC-242dc), 1,1,2-tricloro-1,3el el difluoropropano (HCFC-242dd), el 1,1,3-tricloro-2,2-difluoropropano (HCFC-242ca), el 1,1,1-tricloro-2,2-1,1,2-tricloro-2,3-45 difluoropropano 1,2,3-tricloro-1,2-difluoropropano (HCFC-242cb), el (HCFC-242ba), el difluoropropano (HCFC-242bb), 1,1,2-tricloro-1,2-difluoropropano (HCFC-242bc), 2,2,3-tricloro-1,1el el (HCFC-242aa), difluoropropano 1,2,2-tricloro-1,3-difluoropropano (HCFC-242ab) y el 1,2,2-tricloro-1,1difluoropropano (HCFC-242ac);
- el diclorotrifluoropropano, es decir en particular el 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-243fa), el 1,3-dicloro-50 1,1,3-trifluoropropano (HCFC-243fb), el 1,1-dicloro-1,3,3-trifluoropropano (HCFC-243fc), el 1,3-dicloro-1,2,3-1,3-dicloro-1,1,2trifluoropropano (HCFC-243ea), 1,1-dicloro-2,3,3-trifluoropropano (HCFC-243eb), el trifluoropropano (HCFC-243ec) 1,1-dicloro-1,2,3-trifluoropropano (HCFC-243ed), 1,2-dicloro-1,3,3el el trifluoropropano (HCFC-243da), 2,3-dicloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-243db), 1,2-dicloro-1,1,3trifluoropropano (HCFC-243dc), 1,3-dicloro-1,2,2-trifluoropropano (HCFC-243ca), 1,1-dicloro-2,2,3el el (HCFC-243cc), 55 trifluoropropano (HCFC-243cb), el 1,1-dicloro-1,2,2-trifluoropropano el 2.3-dicloro-1.1.2trifluoropropano (HCFC-243ba), 1,2-dicloro-1,2,3-trifluoropropano (HCFC-243bb), 1,2-dicloro-1,1,2-

trifluoropropano (HCFC-243bc), el 2,2-dicloro-1,1,3-trifluoropropano (HCFC-243aa) y el 2,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropano (HCFC-243ab);

- el clorotetrafluoropropano, es decir en particular el 2-cloro-1,2,3,3-tetrafluoropropano (HCFC-244ba), el 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano (HCFC-244bb), el 3-cloro-1,1,2,2-tetrafluoropropano (HCFC-244ca), el 1-cloro-1,2,2,3tetrafluoropropano (HCFC-244cb), el 1-cloro-1,1,2,2-tetrafluoropropano (HCFC-244cc), el 2-cloro-1,1,3,3-3-cloro-1,1,2,3tetrafluoropropano (HCFC-244da), el 2-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244db), el (HCFC-244eb), el 1-cloro-1,1,2,3tetrafluoropropano (HCFC-244ea), el 3-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano tetrafluoropropano (HCFC-244ec), el 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa) y el 1-cloro-1,1,3,3tetrafluoropropano (HCFC-244fb);
- el pentafluoropropano, es decir en particular el 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca), el 1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HFC-245ea), el 1,1,1,2,3-pentafluoropropano (HFC-245eb), el 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (HFC-245cb) y el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa);
- el clorotrifluoropropano, es decir en particular el 2-cloro-1,2,3-trifluoropropano (HCFC-253ba), el 2-cloro-1,1,2-trifluoropropano (HCFC-253bb), el 1-cloro-2,2,3-trifluoropropano (HCFC-253ca), el 1-cloro-1,2,2-trifluoropropano (HCFC-253cb), el 3-cloro-1,1,2-trifluoropropano (HCFC-253ea), el 1-cloro-1,2,3-trifluoropropano (HCFC-253eb), el 1-cloro-1,1,2-trifluoropropano (HCFC-253fa), el 3-cloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-253fb), el 1-cloro-1,1,3-trifluoropropano (HCFC-253fc), el 2-cloro-1,1,3-trifluoropropano (HCFC-253da) y el 2-cloro-1,1,1-trifluoropropano (HCFC-253db);
- el tetrafluoropropano, es decir en particular el 1,1,2,2-tetrafluoropropano (HFC-254cb), el 1,1,1,3-tetrafluoropropano (HFC-254fb), el 1,1,2,3-tetrafluoropropano (HFC-254ea), el 1,1,1,2-tetrafluoropropano (HFC-254eb), el 1,2,2,3-tetrafluoropropano (HFC-254ca) y el 1,1,3,3-tetrafluoropropano (HFC-254fa);
 - el clorodifluoropropano, es decir en particular el 1-cloro-2,2-difluoropropano (HCFC-262ca), el 3-cloro-1,1-difluoropropano (HCFC-262fa), el 1-cloro-1,3-difluoropropano (HCFC-262fb), el 1-cloro-1,1-difluoropropano (HCFC-262ca), el 1-cloro-1,2-difluoropropano (HCFC-262eb), el 2-cloro-1,3-difluoropropano (HCFC-262da), el 2-cloro-1,1-difluoropropano (HCFC-262db) y el 2-cloro-1,2-difluoropropano (HCFC-262ba);
 - el trifluoropropano (HFC-263), es decir en particular el 1,1,1-trifluoropropano (HFC-263fb), el 1,1,3-trifluoropropano (HFC-263fa), el 1,2,3-trifluoropropano (HFC-263ea), el 1,1,2-trifluoropropano (HFC-263eb) y el 1,2,2-trifluoropropano (HFC-263ca);
- el diclorotetrafluoropropeno (HCFO-1214), es decir en particular el 1,2-dicloro-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1214xb), el 1,1-dicloro-2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1214ya), el 1,3-dicloro-1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1214yb), el 2,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1214xc) y el 3,3-dicloro-1,1,2,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1214yc);
 - el cloropentafluoropropeno (HCFO-1215), es decir en particular el 1-cloropentafluoropropeno, el 2-cloropentafluoropropeno y el 3-cloropentafluoropropeno;
 - el hexafluoropropeno (HFO-1216);

5

25

35

40

- el diclorotrifluoropropeno (HCFO-1223x), es decir en particular el 1,1-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xa), el 1,2-dicloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xd), el 2,3-dicloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xe), el 1,3-dicloro-2,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xb), el 2,3-dicloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223xc), el 1,1-dicloro-2,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223ya), el 1,3-dicloro-1,2,3-trifluoropropeno (HCFO-1223yb), el 3,3-dicloro-1,1,2-trifluoropropeno (HCFO-1223yc), el 3,3-dicloro-1,2,3-trifluoropropeno (HCFO-1223ye), el 1,3-dicloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1223zb) y el 3,3-dicloro-1,1,3-trifluoropropeno (HCFO-1223zc);
- el clorotetrafluoropropeno (HCFO-1224), es decir en particular el 1-cloro-2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224yd), el 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224ze), el 3-cloro-1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224ye), el 3-cloro-1,1,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224yc), el 2-cloro-1,1,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224xc), el 1-cloro-1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224yb) y el 3-cloro-1,1,2,3-tetrafluoropropeno (HCFO-1224yc);
- el pentafluoropropeno, es decir en particular el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno en forma trans (HFO-1225yeE), el 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno en forma cis (HFO-1225yeZ), el 1,1,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225yc);
 - el triclorofluoropropeno (HCFO-1231), es decir en particular el 1,1,2-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231xa), el 1,2,3-tricloro-1-fluoropropeno (HCFO-1231xb), el 1,2,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231xd), el 2,3,3-tricloro-1-fluoropropeno (HCFO-1231xe), el 2,3,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231xf), el 1,1,3-tricloro-2-fluoropropeno (HCFO-1231yd), el 3,3,3-tricloro-2-fluoropropeno (HCFO-1231yd), el 3,3,3-tricloro-2-fluoropropeno (HCFO-1231yd),

- el 1,1,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231za), el 1,3,3-tricloro-1-fluoropropeno (HFCO-1231zb), el 1,3,3-tricloro-3-fluoropropeno (HCFO-1231zd) y el 3,3,3-tricloro-1-fluoropropeno (HCFO-1231ze);
- el diclorodifluoropropeno (HCFO-1232), es decir en particular el 2,3-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xf), el 1,2-dicloro-1,3-difluoropropeno (HCFO-1232xb), el 2,3-dicloro-1,1-difluoropropeno (HCFO-1232xc), el 1,2-dicloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1232xd), el 2,3-dicloro-1,3-difluoropropeno (HCFO-1232xe), el 1.1-dicloro-2.3difluoropropeno (HCFO-1232ya), el 1,3-dicloro-1,2-difluoropropeno (HCFO-1232yb), 1,3-dicloro-2,3el (HCFO-1232yd), (HCFO-1232ye), difluoropropeno el 3,3-dicloro-1,2-difluoropropeno el 3.3-dicloro-2.3-(HCFO-1232za), difluoropropeno (HCFO-1232vf), el 1,1-dicloro-3,3-difluoropropeno 1,3-dicloro-1,3el (HCFO-1232zb), 3,3-dicloro-1,1-difluoropropeno (HCFO-1232zc), 1,3-dicloro-3,3difluoropropeno el el difluoropropeno (HCFO-1232zd) y el 3,3-dicloro-1,3-difluoropropeno (HCFO-1232ze);
 - el clorotrifluoropropeno, es decir en particular el 2-cloro-1,1,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xc), el 2-cloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xe), el 1-cloro-1,2,3-trifluoropropeno (HCFO-1233yb), el 3-cloro-1,1,2-trifluoropropeno (HCFO-1233yc), el 3-cloro-2,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233yd), el 3-cloro-1,2,3-trifluoropropeno (HCFO-1233yd), el 3-cloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zb), el 3-cloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zc), el 3-cloro-1,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zc), el 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xd); y el 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en forma trans (HCFO-1233zd);
 - el tetrafluoropropeno, es decir en particular el 1,1,2,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yc), el 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), el 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ye), el 1,1,3,3-tetrafluoropropeno en forma cis (HFO-1234zeZ) y el 1,3,3,3-tetrafluoropropeno en forma trans (HFO-1234zeE);
 - el clorodifluoropropeno (HCFO-1242), es decir en particular el 3-cloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1242zf), el 3-cloro-1,3-difluoropropeno (HCFO-1242ze), el 2-cloro-1,1-difluoropropeno (HCFO-1242xc), el 2-cloro-1,3-difluoropropeno (HCFO-1242xe), el 2-cloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1242xf), el 1-cloro-1,2-difluoropropeno (HCFO-1242yb), el 1-cloro-2,3-difluoropropeno (HCFO-1242yd), el 3-cloro-1,2-difluoropropeno (HCFO-1242yf), el 1-cloro-1,3-difluoropropeno (HCFO-1242zb), el 3-cloro-1,1-difluoropropeno (HCFO-1242zc) y el 1-cloro-3,3-difluoropropeno (HCFO-1242zd);
 - el trifluoropropeno, es decir en particular el 1,1,2-trifluoropropeno (HFO-1243yc), el 1,2,3-trifluoropropeno (HFO-1243ye), el 2,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243yf), el 1,1,3-trifluoropropeno (HFO-1243zc), el 1,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf);
- el clorofluoropropeno (HCFO-1251), es decir en particular el 1-cloro-3-fluoropropeno (HCFO-1251zd), el 1-cloro-1-fluoropropeno (HCFO-1251zb), el 1-cloro-2-fluoropropeno (HCFO-1251yd), el 2-cloro-1-fluoropropeno (HCFO-1251yf), el 3-cloro-2-fluoropropeno (HCFO-1251xf), el 3-cloro-1-fluoropropeno (HCFO-1251ze) y el 3-cloro-3-fluoropropeno (HCFO-1251zf);
- el difluoropropeno (HFO-1252), es decir en particular el 1,2-difluoropropeno (HCFO-1252ye), el 2,3-difluoropropeno
 (HCFO-1252yf), el 1,1-difluoropropeno (HCFO-1252zc), el 1,3-difluoropropeno (HCFO-1252ze) y el 3,3-difluoropropeno (HCFO-1252zf); y
 - el trifluoropropino.

5

10

15

20

25

45

Las composiciones según la invención pueden ser mezclas ternarias, es decir mezclas de tres compuestos y solamente tres.

40 Las composiciones según la invención pueden ser mezclas cuaternarias, es decir mezclas de cuatro compuestos y solamente cuatro.

Las composiciones según la invención pueden ser mezclas quinarias, es decir mezclas de cinco compuestos y solamente cinco.

Las composiciones según la invención pueden ser mezclas senarias, es decir mezclas de seis compuestos y solamente seis.

Las composiciones según la invención pueden también ser mezclas de siete compuestos y solamente siete.

Las composiciones según la invención pueden también ser mezclas de ocho compuestos y solamente ocho.

Las composiciones según la invención pueden también ser mezclas que comprenden más de ocho compuestos.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención consisten esencialmente en una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ y uno o varios compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono -siendo la cantidad máxima de impurezas, diferentes de estos compuestos, por ejemplo de 2%, o de 1%, o de 0,5%, o de 0,2%, o de 0,05%, o de 0,002% o de 0,01%.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención consisten en una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ y uno o varios compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

Según un modo de realización, los compuestos (hidro)halogenocarbonados mencionados anteriormente utilizados en las composiciones según la invención se eligen entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los tetrafluoropropenos y sus mezclas.

5

15

20

25

45

50

55

Según un modo de realización, los compuestos (hidro)halogenocarbonados mencionados anteriormente utilizados en las composiciones según la invención se eligen entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-1232za, el HCFO-1232za, el HCFO-1232za, el HCFO-1233zdE, el HCFO-1234zeE, el HCFO-1234zeE.

Según un modo de realización, los compuestos (hidro)halogenocarbonados mencionados anteriormente utilizados en las composiciones según la invención se eligen entre el HFC-245fa, el HCFO-1233zdE, el HFO-1234zeZ y el HFO-1234zeE.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, HCFO-1233zdE y HCFO-1233zdZ. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0.6 a 4.0 bares absolutos.

Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdE, de HCFO-1233zdZ y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que se pueden elegir principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos y los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-243fa, el HCFC-245fa, el HCFC-1232za, el HCFO-1232zd, el HFO-1234zeZ y el HFO-1234zeE; y que más particularmente se pueden elegir entre el HFC-245fa, el HFO-1234zeZ y el HFO-1234zeE.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, de HCFO-1233zdE, de HCFO-1233zdZ y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0.6 a 4.4 bares absolutos.

Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdE, de HCFO-1233zdZ, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que pueden ser elegidos principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos, los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-244fa, el HCFO-1232za, el HCFO-1232zd, el HFO-1234zeZ y el HFO-1234zeE; y que más particularmente se pueden elegir entre el HFO-1234zeZ y el HFO-1234zeE.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0,6 a 4,8 bares absolutos.

Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeZ, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que se pueden elegir principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos y los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-1232za, el HCFO-1232zd, el HCFO-1233zdE y el HFO-1234zeE; y que más particularmente se pueden elegir entre el HCFO-1233zdE y el HFO-1234zeE.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 80%, y más preferentemente de 5 a 75%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0,6 a 8,6 bares absolutos.

Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que pueden ser elegidos principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos, los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-244fa, el HCFO-1232za, el HCFO-1233zdE y el HCFO-1233zdE y el HCFO-1234zeZ; y que más particularmente se pueden elegir entre el HCFO-1233zdE y el HFO-1234zeZ.

5

30

35

- Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0,6 a 8,9 bares absolutos.
- Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE, de HFO-1234zeZ, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que se pueden elegir principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos y los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-244fa, el HCFO-1232za, el HCFO-1232zd y el HCFO-1233zdE; y que puede ser principalmente el HCFO-1233zdE.
- Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HCFO-1233zdE, de HFO-1234zeE, y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0,6 a 8,9 bares absolutos.
 - Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HCFO-1233zdE, de HFO-1234zeE, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que pueden ser elegidos principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotetrafluoropropenos y los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-244fa, el HCFO-1232za, el HCFO-1232zd y el HFO-1234zeZ; y que puede ser principalmente el HFO-1234zeZ.
 - Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HCFO-1233zdE, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0,6 a 4,8 bares absolutos.
- Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HCFO-1233zdE, de HFO-1234zeZ, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que pueden ser elegidos principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC-241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-244fa, el HCFO-1232za, el HCFO-1232zd y el HFO-1234zeE; y que puede ser principalmente el HFO-1234zeE.
- Según un modo de realización, las composiciones según la invención pueden consistir en (o consistir esencialmente en) en una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HCFO-1233zdE, de HFO-1234zeE, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa. El contenido de HF en estas composiciones es ventajosamente de 1 a 85%, y más preferentemente de 5 a 80%. El punto de ebullición es preferentemente de 0 a 40°C para una presión de 0,6 a 8,8 bares absolutos.
 - Alternativamente, las composiciones según la invención pueden comprender una mezcla de HF, de HCFO-1233zdZ, de HCFO-1233zdE, de HFO-1234zeE, de HFO-1234zeZ, de HFC-245fa y de otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados, que se pueden elegir entre el conjunto de los compuestos listados anteriormente; y que pueden ser elegidos principalmente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos; y que se pueden elegir principalmente entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotifluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los

triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos, los tetrafluoropropenos; y que se pueden elegir principalmente entre el HCFC 241fa, el HCFC-242fa, el HCFC-243fa, el HCFC-244fa, el HCFC-1232zd.

De forma general, en las composiciones según la invención, la proporción de HF es preferentemente de 1 a 85%, principalmente de 5 a 80% (en relación al peso total de la composición), más particularmente de 10 a 65%; y la proporción de compuestos (hidro)halogenocarbonados, incluido el HCFO-1233zdZ, es de 15 a 99%, principalmente de 20 a 95%, más particularmente de 35 a 90%

El punto de ebullición de una composición según la invención es preferentemente de -20°C a 80°C para una presión de 0,1 a 44 bares absolutos; ventajosamente de 0°C a 40°C para una presión de 0,5 a 9 bares absolutos.

Cuando las composiciones según la invención comprenden a la vez HCFO-1233zdZ y HCFO-1233zdE, éstas pueden comprender en proporciones másicas en relación a la suma de estos dos compuestos:

de 1 a 10% de HCFO-1233zdZ y de 90 a 99% de HCFO-1233zdE;

5

15

20

45

- de 10 a 20% de HCFO-1233zdZ y de 80 a 90% de HCFO-1233zdE;
- de 20 a 30% de HCFO-1233zdZ y de 70 a 80% de HCFO-1233zdE;
- de 30 a 40% de HCFO-1233zdZ y de 60 a 70% de HCFO-1233zdE;
- de 40 a 50% de HCFO-1233zdZ y de 50 a 60% de HCFO-1233zdE;
- de 50 a 60% de HCFO-1233zdZ y de 40 a 50% de HCFO-1233zdE;
- de 60 a 70% de HCFO-1233zdZ y de 30 a 40% de HCFO-1233zdE;
- de 70 a 80% de HCFO-1233zdZ y de 20 a 30% de HCFO-1233zdE;
- de 80 a 90% de HCFO-1233zdZ y de 10 a 20% de HCFO-1233zdE;
- de 90 a 99% de HCFO-1233zdZ y de 1 a 10% de HCFO-1233zdE.

Según un modo de realización, las composiciones según la invención, en el estado condensado, comprenden dos fases líquidas, preferentemente una más rica en HF que la otra.

La invención puede en particular ser utilizada en particular en el marco de procedimientos de producción de un compuesto fluorado, en los que se pueden introducir mezclas de los compuestos descritos anteriormente.

Entonces, se pueden tratar dichas mezclas mediante destilación para recoger por una parte una composición según la invención, y por otra parte HF, o bien por otra parte HCFO-1233zdZ, o bien por otra parte otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados.

Dichas mezclas se pueden obtener principalmente como flujo de productos al final de una reacción de fluoración catalítica de un compuesto clorado en un compuesto fluorado con HF.

Por "compuesto clorado" (que representa el reactivo principal de la reacción de fluoración catalítica), se entiende un compuesto orgánico que comprende uno o varios átomos de cloro, y por "compuesto fluorado" (que representa el producto deseado de la reacción de fluoración catalítica), se entiende un compuesto orgánico que comprende uno o varios átomos de flúor.

Se entiende que el compuesto clorado puede comprender uno o varios átomos de flúor, y el que compuesto fluorado puede comprender uno o varios átomos de cloro. De forma general, el número de átomos de cloro del compuesto fluorado es inferior al número de átomos de cloro del compuesto clorado; y el número de átomos de flúor del compuesto fluorado es superior al número de átomos de flúor del compuesto clorado.

El compuesto clorado puede ser un alcano o un alqueno que tenga eventualmente sustituyentes elegidos entre el F, Cl, I y Br (preferentemente entre F y Cl), y que comprenda al menos un sustituyente Cl.

El compuesto fluorado puede ser un alcano o un alqueno que tenga eventualmente sustituyentes elegidos entre F, Cl, I y Br (preferentemente entre F y Cl), y que comprende al menos un sustituyente F.

El compuesto clorado puede ser principalmente un alcano con uno o varios sustituyentes cloro (hidroclorocarbono o clorocarbono) o un alcano con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluorocarbono o clorofluorocarbono) o un alqueno con uno o varios sustituyentes cloro (cloroclefina o hidrocloroclefina) o un alqueno con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluoroclefina o clorofluoroclefina).

El compuesto fluorado puede ser principalmente un alcano con uno o varios sustituyentes flúor (fluorocarbono o hidrofluorocarbono) o un alcano con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluorocarbono o

clorofluorocarbono) o un alqueno con uno o varios sustituyentes flúor (fluoroolefina o hidrofluoroolefina) o un alqueno con uno o varios sustituyentes cloro y flúor (hidroclorofluoroolefina o clorofluoroolefina).

Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden un solo átomo de carbono.

5 Según un modo de realización, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden dos átomos de carbono.

Según un modo de realización particularmente preferido, el compuesto clorado y el compuesto fluorado comprenden tres átomos de carbono.

La invención se aplica principalmente en las siguientes reacciones de fluoración:

- fluoración del 1,1,1,3,3-pentacloropropano en HCFO-1233zdE;
- fluoración del 1,1,3,3-tetracloropropeno en HCFO-1233zdE;

La invención se podrá aplicar principalmente en la determinación de las etapas de decantación y de purificación necesarias para el tratamiento de un flujo gaseoso saliente de un reactor de fluoración en fase líquida utilizando el 1,1,3,3-tetracloropropeno como materia prima o bien de un reactor de fluoración en fase gas utilizando el 1,1,1,3,3-pentacloropropano como materia prima. Este flujo gaseoso puede contener entre 15 y 50% de HF, entre 15 y 50% de HCl y el complemento está formado por el conjunto de los compuestos orgánicos resultantes de la reacción.

En un modo de realización, se realiza un procedimiento de fluoración en fase líquida utilizando el 1,1,3,3-tetracloropropeno como materia prima, y el reparto de los compuestos orgánicos al final de la reacción puede ser principalmente el siguiente: de 85 a 95% de HCFO-1233zdE, de 0 a 5% de HCFO-1233zdZ, de 0 a 3% de HFO-1234zeE, de 0 a 3% de HFO-1234zeZ, de 0 a 3% de HFC-245fa, de 0 a 3% de HCFO-1232, de 0 a 1% de HCFC-243 y de 0 a 1% de HCFC-241.

En un modo de realización, se realiza un procedimiento de fluoración en fase gas utilizando el 1,1,1,3,3-pentacloropropano como materia prima, y el reparto de los compuestos orgánicos al final de la reacción puede ser principalmente el siguiente: de 65 a 85% de HCFO-1233zdE, de 15 a 25% de HCFO-1233zdZ, de 0 a 10% de HCFO-1232, de 0 a 3% de HFO-1234zeE, de 0 a 3% de HFC-245fa, de 0 a 3% de HCFC-243.

Las composiciones según la invención presentan propiedades interesantes en particular para el reciclado del HF en la etapa de reacción. Así, la fase condensada de estas composiciones, eventualmente cuando se someten a una etapa de destilación y/o una etapa de separación líquido/líquido, tal como por decantación, forma dos fases líquidas no miscibles. La fase más rica en HF se puede reciclar en la etapa de reacción, mientras que la fase menos rica en HF se puede someter a una o varias etapas de destilación para separar los compuestos orgánicos y permitir por ejemplo reciclar en la etapa de reacción compuestos orgánicos que son productos intermedios de reacción.

EJEMPLOS

10

15

20

25

30

40

45

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1: Composición ternaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ

35 Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla ternaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ.

La figura 1 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ, es decir:

- A: 95% de HCFO-1233zdE y 5% de HCFO-1233zdZ (en relación al total de los dos);
- B: 50% de HCFO-1233zdE y 50% de HCFO-1233zdZ (en relación al total de los dos);
- C: 5% de HCFO-1233zdE y 95% de HCFO-1233zdZ (en relación al total de los dos).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 4,0 bares absolutos, aproximadamente. Así, para una mezcla de HF con 50% de HCFO-1233zdZ y 50% de HCFO-1233zdE (siendo las proporciones en relación a la suma de los dos), el punto de ebullición es de 0°C a aproximadamente 0,9 bares absolutos, de 25°C a aproximadamente 2,1 bares absolutos y de 40°C a aproximadamente 3,5 bares absolutos.

Los intervalos de decantación para una mezcla de HF con 50% de HCFO-1233zdZ y 50% de HCFO-1233zdE (siendo las proporciones en relación a la suma de los dos) son: de 5 a 75% de HF a 0° C; de 5 a 70% de HF a 25° C; y de 5 a 60° % de HF a 40° C.

Ejemplo 2: Composición cuaternaria HF/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFC-245fa

Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla cuaternaria HF/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFC-245fa.

La figura 2 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFC-245fa. es decir:

- A: 5% de HCFO-1233zdZ, 90% de HFO-1234zeE y 5% de HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- B: 40% de HCFO-1233zdZ, 30% de HFO-1234zeE y 30% de HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- C: 5% de HCFO-1233zdZ, 5% de HFO-1234zeE y 90% de HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- D: 90% de HCFO-1233zdZ, 5% de HFO-1234zeE y 5% de HFC-245fa (en relación al total de los tres).
- Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 8,6 bares absolutos, aproximadamente.

Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 70% de HF a 40°C:

15 Ejemplo 3: Composición cuaternaria HF/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa

20

35

Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla cuaternaria HF/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa.

La figura 3 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa, es decir:

- A: 5% de HCFO-1233zdZ, 90% de HFO-1234zeZ y 5% de HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- B: 5% de HCFO-1233zdZ, 5% de HFO-1234zeZ y 90% de HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- C: 40% de HCFO-1233zdZ, 30% de HFO-1234zeZ y 30% de HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- D: 90% de HCFO-1233zdZ, 5% de HFO-1234zeZ y 5% de HFC-245fa (en relación al total de los tres).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 4,8 bares absolutos, aproximadamente.

Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 75% de HF a 40°C.

Ejemplo 4: Composición cuaternaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFC-245fa

30 Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla cuaternaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFC-245fa.

La figura 4 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFC-245fa, es decir:

- A: 5% de HCFO-1233zdE, 5% de HCFO-1233zdZ y 90% HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- B: 90% de HCFO-1233zdE, 5% de HCFO-1233zdZ y 5% HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- C: 40% de HCFO-1233zdE, 30% de HCFO-1233zdZ y 30% HFC-245fa (en relación al total de los tres);
- D: 5% de HCFO-1233zdE, 90% de HCFO-1233zdZ y 5% HFC-245fa (en relación al total de los tres).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 4.4 bares absolutos, aproximadamente.

40 Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdE, de HCFO-1233zdZ y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 75% de HF a 40°C.

Ejemplo 5: Composición quinaria HF/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa

10

15

20

30

35

40

Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla quinaria HF/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa.

La figura 5 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa, es decir:

- A: 1% de HCFO-1233zdZ, 97% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);
- B: 25% de HCFO-1233zdZ, 25% de HFO-1234zeE, 25% de HFO-1234zeZ y 25% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);
- C: 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 97% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);
- D: 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 97% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);
- E: 97% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 8,9 bares absolutos, aproximadamente.

Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 65% de HF a 40°C.

Ejemplo 6: Composición quinaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFC-245fa

Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla quinaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFC-245fa.

La figura 6 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-25 1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFC-245fa, es decir:

- A: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 97% de HFO-1234zeE y 1% de HFC-245fa, (en relación al total de los cuatro);
- B: 25% de HCFO-1233zdE, 25% de HCFO-1233zdZ, 25% de HFO-1234zeE y 25% de HFC-245fa, (en relación al total de los cuatro);
- C: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE y 97% de HFC-245fa, (en relación al total de los cuatro);
- D: 97% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE y 1% de HFC-245fa, (en relación al total de los cuatro);
- E: 1% de HCFO-1233zdE, 97% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE y 1% de HFC-245fa, (en relación al total de los cuatro).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 8,9 bares absolutos, aproximadamente.

Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdE, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeE y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 65% de HF a 40°C.

Ejemplo 7: Composición quinaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa

Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla quinaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa.

La figura 7 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-45 1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa, es decir:

- A: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 97% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);

- B: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeZ y 97% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);
- C: 25% de HCFO-1233zdE, 25% de HCFO-1233zdZ, 25% de HFO-1234zeZ y 25% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);
- D: 97% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro);

5

20

25

30

35

- E: 1% de HCFO-1233zdE, 97% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cuatro).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 4,8 bares absolutos, aproximadamente.

Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdE, de HCFO-1233zdZ, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 70% de HF a 40°C.

Ejemplo 8: Composición senaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa

15 Se ha observado un comportamiento azeotrópico y heteroazeotrópico para la mezcla senaria HF/ HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa.

La figura 8 ilustra el comportamiento azeotrópico para la isoterma a 25°C, para diferentes proporciones de HCFO-1233zdE/ HCFO-1233zdZ/ HFO-1234zeE/ HFO-1234zeZ/ HFC-245fa, es decir:

- A: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 96% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cinco);
- B: 20% de HCFO-1233zdE, 20% de HCFO-1233zdZ, 20% de HFO-1234zeE, 20% de HFO-1234zeZ y 20% de HFC-245fa (en relación al total de los cinco);
- C: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 96% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cinco);
- D: 1% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 96% de HFC-245fa (en relación al total de los cinco);
- E: 96% de HCFO-1233zdE, 1% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cinco);
- F: 1% de HCFO-1233zdE, 96% de HCFO-1233zdZ, 1% de HFO-1234zeE, 1% de HFO-1234zeZ y 1% de HFC-245fa (en relación al total de los cinco).

Se constata que la composición tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,6 bares absolutos a 8,8 bares absolutos, aproximadamente.

Los intervalos de decantación para una mezcla que comprende proporciones másicas iguales de HCFO-1233zdE, de HCFO-1234zeE, de HFO-1234zeZ y de HFC-245fa son: de 5 a 80% de HF a 0°C; de 5 a 75% de HF a 25°C; y de 5 a 65% de HF a 40°C.

REIVINDICACIONES

- 1. Composición azeotrópica o casi azeotrópica que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y uno o varios compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.
- Composición según la reivindicación 1, en la que el o los compuestos (hidro)halogenocarbonados comprenden 3
 átomos de carbono, y se eligen preferentemente entre los propanos y los propenos parcial o totalmente sustituidos con halógenos.
 - 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el o los compuestos (hidro)halogenocarbonados se eligen entre los tetraclorofluoropropanos, los triclorodifluoropropanos, los diclorotrifluoropropanos, los clorotetrafluoropropanos, los pentafluoropropanos, los diclorodifluoropropenos, los triclorofluoropropenos, los clorotrifluoropropenos y los tetrafluoropropenos.

10

30

35

- 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.
- 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1cloropropeno, E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.
 - 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.
- 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.
 - 8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, que es una mezcla ternaria, y preferentemente es una mezcla de fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.
- 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, que es una mezcla cuaternaria, y preferentemente es una mezcla:
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
 - 10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, que es una mezcla quinaria, y preferentemente es una mezcla:
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; o
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
 - 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, que es una mezcla senaria, y preferentemente es una mezcla:
 - de fluoruro de hidrógeno, de Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, de Z-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, de E-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano.
- 45 12. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 11, que es heteroazeotrópica o casi heteroazeotrópica.
 - 13. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende de 1 a 85% en peso, preferentemente de 1 a 80% en peso, de forma más particularmente preferida de 5 a 80% en peso y de forma muy particularmente preferida de 5 a 75% en peso de fluoruro de hidrógeno; y/o de 15 a 99% en peso, preferentemente de 20 a 99% en

peso, de forma más particularmente preferida de 20 a 95% en peso y de forma muy particularmente preferida de 25 a 95% en peso de compuestos (hidro)halogenocarbonados que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

- 14. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 13, que tiene un punto de ebullición de 0 a 40°C para una presión de 0,5 a 9 bares absolutos.
- 5 15. Procedimiento de producción de un compuesto (hidro)halogenocarbonado principal, que comprende:
 - la formación de una mezcla de compuestos que comprende fluoruro de hidrógeno, Z-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno y otro o varios otros compuestos (hidro)halogenocarbonados;
 - la destilación de esta mezcla, que permite recoger por una parte una composición azeotrópica según una de las reivindicaciones 1 a 14 y por otra parte al menos uno de los compuestos de la mezcla.
- 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la destilación permite recoger por una parte una composición azeotrópica según una de las reivindicaciones 1 a 14 y por otra parte fluoruro de hidrógeno; o bien por una parte una composición azeotrópica según una de las reivindicaciones 1 a 14 y por otra parte E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.
 - 17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, que es un procedimiento de producción de 3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno, y preferentemente de E-3,3,3-trifluoro-1-cloropropeno.
- 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la mezcla de compuestos se obtiene después de una etapa de fluoración, que comprende la reacción de un compuesto clorado con fluoruro de hidrógeno.
 - 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 18, en el que la composición azeotrópica recogida se separa, preferentemente por decantación, en dos fracciones líquidas no miscibles, es decir una fracción rica en fluoruro de hidrógeno y una fracción pobre en fluoruro de hidrógeno, conteniendo la fracción rica en fluoruro de hidrógeno una proporción de fluoruro de hidrógeno mayor que la fracción pobre en fluoruro de hidrógeno; y siendo reciclada si es necesario la fracción rica en fluoruro de hidrógeno hacia la etapa de fluoración.
 - 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 19, en el que el compuesto clorado es el 1,1,1,3,3-pentacloropropano o el 1,1,3,3-tetracloropreno.

25















