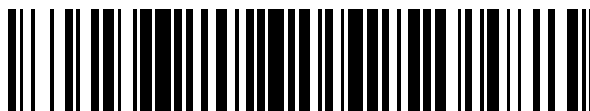


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 254**

51 Int. Cl.:

C07C 17/383 (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
C01B 7/07 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/21 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2010 PCT/US2010/027409**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10111067**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10756594 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 2411353**

54 Título: **Separación de R-1233 de fluoruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

24.03.2009 US 162789 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA INC. (100.0%)
900 First Avenue, Bldg. 4-2
King of Prussia PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**WISMER, JOHN A. y
CHEN, BENJAMIN, B.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 254 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

Separación de R-1233 de fluoruro de hidrógeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método de separación para aislar monocloro-trifluoropropenos tales como 1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (HCFC-1233zd) a partir de corrientes azeotrópicas o casi azeotrópicas de monocloro-trifluoropropenos y fluoruro de hidrógeno. El método de la presente invención utiliza la separación en fase líquida enfriada combinada con destilaciones azeotrópicas para aislar monocloro-trifluoropropenos puros tales como HCFC-1233zd.

Antecedentes de la invención

10 Con la continua presión regulatoria existe una creciente necesidad de producir reemplazos sostenibles ambientalmente para refrigerantes, fluidos de transferencia de calor, agentes de soplado de espumas, disolventes y aerosoles con menores potenciales de agotamiento del ozono y de calentamiento global. El clorofluorocarbono (CFC) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFC), ampliamente utilizados para estas aplicaciones, son sustancias que agotan el ozono y se están eliminando gradualmente de conformidad con las directrices del Protocolo de Montreal. Los
15 hidrofluorocarbonos (HFC) son un reemplazo líder para los CFC y HCFC en muchas aplicaciones; aunque se los considera "amigables" con la capa de ozono, en general todavía tienen un alto potencial de calentamiento global. Una nueva clase de compuestos que se han identificado para reemplazar las sustancias que agotan el ozono o que producen calentamiento global son las olefinas halogenadas, tales como las hidrofluoroolefinas (HFO) y las hidroclorofluoroolefinas (HCFO). Las HFO y las HCFO proporcionan el bajo potencial de calentamiento global y las
20 propiedades de agotamiento de ozono de cero o casi cero, deseadas.

Debido a la presencia del enlace alqueno, se espera que las HFO y las HCFO sean químicamente inestables, en relación a los HCFC o los CFC. La inestabilidad química inherente de estos materiales en la atmósfera inferior da como resultado tiempos de vida atmosféricos cortos, que proporcionan el bajo potencial de calentamiento global y las propiedades de agotamiento de ozono de cero o casi cero, deseadas.

25 La patente de EE.UU. No. 6,013,846 describe azeótropos de HF y 1233zd y métodos para separar tales azeótropos de mezclas de HF y 1233zd que son ricos en HF o ricos en 1233zd. El método comprende tratar una mezcla rica en HF con relación al azeótropo de 1233zd y HF en una columna de destilación (rectificación) para obtener un destilado que contiene el azeótropo y un producto inferior de HF relativamente puro.

Sumario de la invención

30 En la presente invención, se descubrió un método para separar composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas de monocloro-trifluoropropenos y HF, preferiblemente 1233zd y HF. El método de la presente invención también es eficaz para separar otros isómeros de 1233, tales como 1233xf (1,1,1-trifluoro-2-cloro-3-propeno) a partir de combinaciones azeotrópicas o de tipo azeotrópico con HF. La combinación azeotrópica o casi azeotrópica de monocloro-trifluoropropenos y HF podría producirse, por ejemplo, en una reacción de fluoración en fase líquida de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) o 1,1,3,3-tetracloro-2-propeno (al que se hará referencia en lo sucesivo como (1230za). El
35 1230za es de especial interés como material de partida ya que se ha demostrado que fluea fácilmente en la fase líquida sin un catalizador, como se enseña en la patente de EE.UU. No. 5,877,359. Uno de los problemas asociados con la producción del isómero trans de 1233zd, el isómero preferido de la presente invención, es que tiene casi el mismo punto de ebullición (18-20 °C) que el HF y pueden formar azeótropos o casi azeótropos se con HF.

40 La fluoración de 240fa o 1230za puede tener lugar en una reacción en fase líquida catalizada o no catalizada. Típicamente, el reactor de fluoración en fase líquida está acoplado a una columna(s) de rectificación. La alimentación al reactor de fluoración consiste en un clorocarbono orgánico y HF que reaccionan para formar un hidrofluorocarbono (HFC) o hidroclorofluorocarbono (HCFC) que es más volátil que el clorocarbono original. El producto HFC o HCFC se puede eliminar de la mezcla de reacción en forma de gas junto con subproducto HCl y algo de HF sin reaccionar. La
45 columna de rectificación está acoplada al reactor para separar HF sin reaccionar, compuestos orgánicos y compuestos orgánicos poco fluorados del HCl. La sobrecarga de la columna de rectificación es una combinación azeotrópica o casi azeotrópica de 1233zd y HF que también contiene el subproducto de HCl de la reacción. En el caso de 1233zd, el clorocarbono de alimentación orgánica al reactor de fluoración puede ser 1,1,3,3 tetracloropropeno (1230za) o 1,1,1,3,3 pentacloropropano (240fa).

50 En la presente solicitud, "columna de destilación" y "columna de rectificación" se usan a veces indistintamente. En realidad, sin embargo, una columna de rectificación es un tipo específico de columna de destilación. En la mayoría de las columnas de destilación, el material a destilar se alimenta al centro de la columna; debajo del punto de alimentación se denomina sección de extracción y encima del punto de alimentación se llama sección de rectificación. Aquí se hace referencia a una columna de rectificación cuando el material a destilar se alimenta al fondo de la "columna de
55 destilación".

El proceso de la presente invención utiliza columnas de destilación azeotrópica para separar 1233zd de HF. La composición de la alimentación a las columnas de destilación azeotrópica debe tener HF o F1233zd en exceso sustancial de su composición azeotrópica. En el método de la presente invención, tales corrientes se proporcionan separando primero, por destilación, HCl del azeótropo o casi azeótropo de 1233zd/HF que sale de la cabeza de la columna de rectificación. La combinación azeotrópica o casi azeotrópica de 1233zd/HF se enfría luego a una temperatura suficiente para proporcionar la separación en una fase rica en HF y una fase rica en 1233zd. La fase rica en HF se separa de la fase rica en 1233zd en un separador de fase líquida. Después, la fase rica en HF se alimenta a una primera columna de destilación azeotrópica que elimina el azeótropo como un producto de cabeza y HF puro como parte inferior. La fase rica en 1233zd se envía a un tren de destilación que incluye una segunda columna de destilación azeotrópica. El tren de destilación separa el azeótropo 1233zd/HF de 1233zd mediante destilación azeotrópica y también separa las impurezas del 1233zd para proporcionar una corriente de 1233zd sustancialmente puro.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un proceso típico de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar medios para separar monocloro-trifluoropropenos, preferiblemente 1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd) y más preferiblemente el isómero trans de 1233zd denominado en lo sucesivo "1233zd-t", de HF cuando se dan los dos en un azeótropo o en combinaciones casi azeotrópicas. La destilación azeotrópica se usa para separar HF y 1233zd, preferiblemente 1233zd-t, ya que tienen puntos de ebullición muy similares. La mezcla azeotrópica es típica de lo que se produce a partir de reacciones en fase líquida que producen 1233zd a partir de materias primas clorocarbonadas orgánicas tales como 1230za y 240fa. Las composiciones azeotrópicas o casi azeotrópicas se forman cuando el sistema del reactor usa una columna de rectificación acoplada al reactor para separar el HF sin reaccionar, la alimentación orgánica sin reaccionar y los compuestos orgánicos poco fluorados del vapor producido. La columna de rectificación separa el efluente de vapor del reactor y produce una combinación en fase gaseosa de HF y 1233zd, preferiblemente 1233zd-t, en una relación próxima a la relación azeotrópica de HF y 1233zd. La patente de EE.UU. No. 6,013,846 describe que esta relación es de aproximadamente 2,33 moles de HF por mol de 1233zd a 50 °C. El producto de cabeza de tales columnas de rectificación también contiene HCl.

De acuerdo con la presente invención, la combinación azeotrópica o casi azeotrópica de 1233zd, preferiblemente 1233zd-t, y HF de la parte superior de la columna de rectificación se alimenta a una columna de destilación donde se elimina HCl. La columna de destilación de eliminación de HCl funciona típicamente a presiones de aproximadamente 689,5 kPa a 2068,4 kPa (100 psig a 300 psig). La parte inferior de la columna de destilación de eliminación de HCl comprenden la combinación azeotrópica o de tipo azeotrópico de 1233zd, preferiblemente 1233zd-t, y HF. Esta corriente inferior se enfría lo suficiente para proporcionar que se formen dos fases. Cada fase contiene el azeótropo o tipo azeótropo 1233zd/HF e independientemente HF o 1233zd. Por lo tanto, la composición general de cada corriente difiere significativamente del azeótropo. Una fase, la fase más ligera, es rica en HF y la segunda fase, la fase más pesada, es rica en 1233zd, preferiblemente 1233zd-t. La mezcla de dos fases se alimenta a un separador de fase líquida. El separador de fase líquida puede funcionar a temperaturas de aproximadamente -60 °C a + 50 °C, preferiblemente de aproximadamente -20 ° a +10 °C. La fase líquida más ligera tiene HF en un exceso sustancial sobre la composición de azeótropo. Esta fase rica en HF se envía a una primera columna de destilación azeotrópica en la que se elimina la 1233zd/HF azeotrópica como producto de cabeza y se elimina HF relativamente puro en la parte inferior. La parte azeotrópica 1233zd/HF de cabeza, se recicla para enfriar y alimentar al separador de fases y la corriente inferior de HF se recicla al reactor. La fase pesada del separador de fase líquida comprende un exceso sustancial de 1233zd, preferiblemente 1233zd-t, sobre la composición azeotrópica. Esta corriente se envía a un tren de destilación que comprende una serie de columnas de destilación. La primera columna de destilación elimina como producto de cabeza cualquier impureza muy volátil tal como HCl o HFC sobrefluorado. La parte inferior de esta columna se envían a una segunda columna de destilación azeotrópica. Esta segunda columna de destilación azeotrópica elimina un azeótropo 1233zd/HF como un producto de cabeza y 1233zd en bruto, preferiblemente 1233zd-t, como parte inferior. El producto de cabeza se puede reciclar para enfriarse y alimentarse al separador de fase líquida. La parte inferior se envía a una columna de destilación de recuperación de producto que recupera 1233zd puro, preferiblemente 1233zd-t, como producto de cabeza y cualquier impureza orgánica tal como el isómero cis de 1233zd como una corriente inferior. El procedimiento de la presente invención proporciona un método mediante el cual se puede separar 1233zd relativamente puro, preferiblemente 1233zd-t, de una combinación azeotrópica o de tipo azeotrópico de 1233zd y HF.

La Figura 1 muestra un esquema de un proceso de acuerdo con la presente invención. Las alimentaciones al sistema del reactor son típicamente HF (corriente 1) y una corriente orgánica, ya sea 240fa o 1230za (corriente 2). El reactor (R101) puede contener o no un catalizador. Los productos selectivos de la reacción son 1233zd y HCl. Estos saldrían del sistema de reacción desde la parte superior de una columna de rectificación (C101) junto con suficiente HF para estar cerca de su relación azeotrópica con 1233zd (Flujo 3).

La columna C102 elimina el HCl como un producto de cabeza (corriente 4). Esto podría hacerse a presiones desde 689,5 kPa a 2068.4 kPa (100 psig a 300 psig). La parte inferior de esta columna (corriente 5) se enfriarían después en un intercambiador de calor (E105) y se enviarían a un separador de fase líquida (V102). El separador de fase líquida podría funcionar a temperaturas de -60 °C a + 50 °C. Un intervalo de temperatura preferido sería de -20 °C a 10 °C.

5 La fase líquida más ligera (corriente 7) tendría HF en un exceso sustancial sobre la composición azeotrópica. Esta fase se envía a una primera columna de destilación azeotrópica (C103) que elimina el azeótropo HF/F1233zd como producto de cabeza (corriente 8) y HF relativamente puro como parte inferior (corriente 9). La composición azeotrópica se recicla para ser enfriada y alimentada al separador de fases y el HF se puede reciclar al reactor R101.

10 La fase pesada (corriente 6) del separador de fases contiene 1233zd en un exceso sustancial sobre la composición azeotrópica de 1233zd/HF. Esta corriente se envía a una serie de columnas de destilación. La primera columna (C104) es una columna de purificación que elimina como producto de cabeza (corriente 10) cualquier impureza muy volátil tal como HCl residual o HFC sobrefluorados. La parte inferior de la primera columna (corriente 11) se envía después a la segunda columna de destilación azeotrópica (C105). Esta columna de destilación azeotrópica elimina un azeótropo 1233zd/HF como producto de cabeza (corriente 12) y una corriente de 1233zd bruto como parte inferior (corriente 13).

15 La corriente de cabeza se puede reciclar para enfriar y alimentar al separador de fase líquida V102. La corriente inferior se envía a una columna de destilación de recuperación de producto (C106) que recupera 1233zd puro, preferiblemente 1233zd-t, como producto de cabeza (corriente 14) y cualquier impureza orgánica tal como el isómero cis de 1233zd como producto inferior (corriente 15).

Ejemplos

20 **Ejemplo 1**

Se llevó a cabo un conjunto de experimentos para determinar el equilibrio líquido-líquido en un sistema HF-F1233zd. Se equilibró una mezcla de F1233zd y HF a cuatro temperaturas diferentes. Se analizaron muestras de las fases inferior y superior. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 1

T (°C)	Capa superior (% en peso)		Capa inferior (% en peso)	
	HF	F1233zd-t	HF	F1233zd-t
-30	75,72	24,28	0,85	99,15
-15	71,16	28,84	1,18	98,82
0	67,86	32,14	1,72	98,28
30	56,26	43,74	4,12	95,88

25 **Ejemplo 2**

en la Tabla 2 se muestra un ejemplo de un balance de materiales de la parte relevante del proceso para un separador de fases que funciona a -20°C. Los números de corriente se refieren a los utilizados en la Figura 1. Como muestra la tabla, la separación de fases producirá dos fases suficientemente alejadas de la composición azeotrópica, que se puede usar la destilación azeotrópica para aislar tanto HF puro como 1233zd puro.

30

ES 2 690 254 T3

Tabla 2									
	kg/h								
	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Alimentación	Fase Org	Fase HF	HF de cabeza	HF inferior	Productos de cabeza ligeros	Productos inferiores ligeros	F12333zd de cabeza	F1233zd inferior
1233zd-t	130,45	134,93	25,32	25,32	0,00	0,00	134,93	4,48	130,45
1233zd-C	13,05	13,40	2,52	2,52	0,00	0,00	13,40	0,36	13,05
245fa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HF	57,20	1,79	68,29	11,10	57,20	0,00	1,79	1,79	0,00
HCl	0,36	0,36	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00
Total	201,06	150,48	96,13	38,93	57,20	0,36	150,11	6,62	143,50
Temp (C)	-20	-20	-20	47	68	-28	80	65	65
Presión kPa (psia)	174,4 (40)	174,4 (40)	174,4 (40)	346,8 (65)	353,7 (66)	794,9 (130)	794,9 (130)	243,3 (50)	505,4 (88)

Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a realizaciones particulares de la misma, es evidente que serán obvias para los expertos en la técnica otras numerosas formas y modificaciones de esta invención.

Reivindicaciones

- 5 1. Un método para producir monocloro-trifluoropropeno a partir de una combinación azeotrópica o de tipo azeotrópico de monocloro-trifluoropropeno y HF que comprende (a) destilar una mezcla de reacción que incluye fluoruro de hidrógeno, monocloro-trifluoropropeno y cloruro de hidrógeno para eliminar el cloruro de hidrógeno como producto de cabeza y en la parte inferior, (b) enfriar la corriente de la parte inferior para formar dos fases líquidas, (c) separar dichas dos fases líquidas en un separador de fase líquida en una primera fase ligera que comprende fluoruro de hidrógeno en exceso sobre una combinación azeotrópica o de tipo azeotrópico de monocloro-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y una segunda fase pesada que comprende un exceso de monocloro-trifluoropropeno sobre una combinación azeotrópica o de tipo azeotrópico de monocloro-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno, (d) destilar dicha primera fase ligera en una columna de destilación para producir una corriente superior de un azeótropo de monocloro-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y una corriente inferior de fluoruro de hidrógeno, (e) destilar dicha segunda fase pesada en un tren de destilación que comprende una primera columna de destilación para producir una corriente superior de cloruro de hidrógeno y HFC sobrefluorado y una corriente inferior que se envía a una segunda columna de destilación para producir una corriente superior que comprende un azeótropo de monocloro-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno y una corriente inferior que comprende una corriente de monocloro-trifluoropropeno.
- 10
- 15
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en el que dicha mezcla de reacción incluye fluoruro de hidrógeno, monocloro-trifluoropropeno, y el cloruro de hidrógeno se forma haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloro-2-propeno y fluoruro de hidrógeno en un reactor.
3. El método de la reivindicación 1, en el que dicha corriente inferior se enfría de -60 a +30 grados C.
4. El método de la reivindicación 1, en el que dicha corriente superior de un azeótropo de monocloro-trifluoropropeno y fluoruro de hidrógeno se recicla a dicho separador de fase líquida.
5. El método de la reivindicación 2, en el que dicha corriente inferior de fluoruro de hidrógeno se recicla a dicho reactor.
- 25 6. El método de la reivindicación 1, en el que dicho tren de destilación comprende una columna de destilación de recuperación para separar dicha corriente inferior de monocloro-trifluoropropeno bruto en una corriente inferior de impurezas y una corriente superior de monocloro-trifluoropropeno purificado.
7. El método de la reivindicación 1, en el que dicho monocloro-trifluoropropeno se selecciona del grupo 1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno y 1,1,1-trifluoro-2-cloro-3-propeno.
- 30 8. El método de la reivindicación 6, en el que dicho monocloro-trifluoropropeno purificado es el isómero trans de 1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno.

Figura 1

