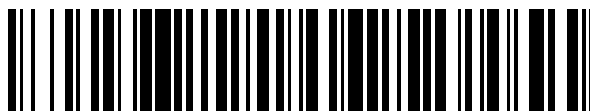


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 464**

51 Int. Cl.:

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2011 PCT/US2011/028798**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2011 WO11126692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2011 E 11766356 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2556042**

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

30 Prioridad:

05.04.2010 US 754070

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

24.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL C.;
JOHNSON, ROBERT;
TUNG, HSUEH SUNG;
WANG, HAIYOU y
POKROVSKI, KONSTANTIN A.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 464 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

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

5 Campo de la invención

Se describe un proceso totalmente integrado para la coproducción de los compuestos trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.

10 Antecedentes de la invención

El uso de clorofluorocarbonos o de hidroclorofluorocarburos como agentes espumantes ha sido prohibido debido a la preocupación de que su liberación dañe la capa de ozono. Más recientemente, el espumado (es decir, la adición de un material volátil a una mezcla polimérica para producir una matriz con burbujas que imparta un valor de aislamiento o de acolchado) se ha logrado utilizando HFC-245fa; sin embargo, ha aumentado la preocupación por el potencial de calentamiento global (GWP) de este material.

15

Un candidato para reemplazar el HFC-245fa como agente espumante es un líquido, trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, también conocido como HCFO-1233zd(E). Este material también tiene un uso potencial como disolvente, composición de transferencia de calor, composición de supresión/extinción de incendios, agente expansor y agente compatibilizante. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 6.844.475.

20

Un segundo candidato para su aplicación como agente espumante de un solo componente es el gas trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno, también conocido como HFO-1234ze(E). Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 7.230.146 y 7.485.760.

25

Estos dos compuestos representan la próxima generación de agentes espumantes. Se han presentado varias patentes que se refieren a procesos para la producción de estos compuestos individuales, y el documento US 2007/0238908 A1 se refiere a procesos de deshidrohalogenación para la preparación de fluoropropenos, tales como HFO-1234ze, pero la presente invención divulga un proceso de fabricación integrado que coproduce económicamente ambos compuestos a partir de un único material de alimentación de hidrocarburo clorado, a saber, 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa).

30

Estos compuestos son parte de una búsqueda continua de la próxima generación de materiales con bajo potencial de calentamiento global. Dichos materiales deben tener un bajo impacto ambiental, medido por el bajo potencial de calentamiento global y ningún potencial sustancial de eliminación de ozono.

35

Estos compuestos son aceptables para el medio ambiente y no contribuyen significativamente a la eliminación de la capa de ozono estratosférica de la Tierra. Los compuestos y las composiciones divulgadas en el presente documento no presentan ningún potencial de eliminación de ozono (ODP) sustancial, presentando preferentemente un ODP no superior a aproximadamente 0,5 e incluso de forma más preferida un ODP no superior a aproximadamente 0,25, de la forma más preferida un ODP no superior a aproximadamente 0,1; un potencial de calentamiento global (GWP) no superior a aproximadamente 150 y de forma incluso más preferida un GWP no superior a aproximadamente 50.

40

Tal como se utiliza en el presente documento, el ODP se define en "Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002", un informe de la Asociación Meteorológica Mundial.

45

Tal como se utiliza en el presente documento, el GWP se define con respecto al del dióxido de carbono y a lo largo de un horizonte temporal de 100 años, y se define en la misma referencia que para el ODP mencionado anteriormente.

50

Sumario de la invención

Ha sido un problema reconocido en la técnica descubrir procesos económicos para la formación de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(E)) y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze(E)). Se ha descubierto ahora que estos dos compuestos pueden coproducirse de forma continua y económica mediante un proceso de fabricación integrado que comienza con un único hidrocarburo clorado, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa).

55

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la formación de trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno tal como se define en la reivindicación 1.

60

En determinadas formas de realización, la etapa de deshidrocloración (f) tiene lugar en fase líquida por contacto con una solución cáustica. En otras formas de realización, la etapa de deshidrocloración (f) se produce en fase vapor utilizando un catalizador de deshidrocloración. En cualquier caso, la etapa de deshidrocloración produce además cloruro de hidrógeno, que en el último caso se puede retirar y purificar.

65

Preferentemente, la reacción de fluoración (b) tiene lugar en un reactor de fase líquida con exceso de fluoruro de hidrógeno. En formas de realización preferidas, la reacción se realiza utilizando un catalizador de fluoración relativamente débil seleccionado del grupo que consiste en $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, y mezclas de los mismos. En determinadas formas de realización, el catalizador está parcialmente fluorado. En otras formas de realización, el catalizador está totalmente fluorado.

Ventajosamente, la reacción de fluoración (b) se realiza en condiciones relativamente no corrosivas, por lo que se puede utilizar un reactor de metal o de aleación. Además, el proceso de la presente invención proporciona flexibilidad operativa para producir diferentes cantidades de los compuestos deseados, simplemente ajustando uno o más de los parámetros siguientes: condiciones de operación; concentraciones de reactivos y catalizador empleado en el primer reactor de fase líquida. A continuación se proporcionan ejemplos de estos controles del proceso.

También de forma ventajosa, se producen dos productos a partir de una inversión de capital, lo que hace que el coste sea menos caro. Además, la relación de los productos puede ajustarse para adaptarla a las condiciones del mercado simplemente variando las condiciones del proceso o la selección del catalizador.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una disposición preferida del aparato de procesamiento utilizado para la coproducción de 1233zd(E) y 1234ze(E) de acuerdo con el proceso integrado de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Tal como se ha descrito anteriormente, el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd(E)) y el 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa) pueden coproducirse en el mismo reactor de fase líquida utilizando una alimentación de hidroclore-carbono. La reacción se realiza utilizando un catalizador de fluoración relativamente débil y en condiciones que son relativamente no corrosivas, de tal forma que es posible utilizar un reactor de metal o de aleación. Esto proporciona una ventaja de procesamiento con respecto al proceso conocido para producir trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir de un precursor diferente, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano HFC-(245fa), que requiere un reactor con revestimiento de fluoropolímero (por ejemplo, Teflon®) porque los reactivos son muy corrosivos. El proceso conocido también requiere una cantidad mayor de catalizador de fluoración y un catalizador de fluoración más potente.

Existe una ventaja económica adicional para producir trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno a partir del precursor HCFC-244fa en lugar de HFC-245fa. Ambos se producen a partir del mismo hidroclore-carbono, pero el 245fa tiene un ion fluoruro (F^-) adicional que se añadió al material de alimentación de hidroclore-carbono original solo para retirarlo como HF para producir trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. El ion fluoruro (F^-) proviene de HF y utilizando HFC-245fa para producir trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se consume 1 mol de HF por mol de trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno producido. Por otra parte, el trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno se produce a partir de HCFC-244fa eliminando el último ion cloruro (Cl^-) restante (en forma de HCl) del material de alimentación de hidroclore-carbono original. Por lo tanto, no se producen desechos, dado que el HCl se puede recuperar si se desea.

El proceso de la presente invención también tiene la ventaja de que permite una gran flexibilidad para producir diferentes cantidades de cada compuesto simplemente ajustando las condiciones de operación o las concentraciones de reactivos y/o catalizadores en el primer reactor de fase líquida.

El proceso de fabricación integrado de la presente invención es diferente de los procesos conocidos porque también incluye la capacidad de reciclar materiales de partida sin reaccionar para maximizar la utilización de la materia prima y los rendimientos del producto. También proporciona la capacidad de aislar subproductos, principalmente HCl, que también pueden venderse por su valor comercial.

Etapas del proceso:

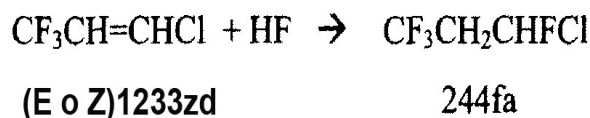
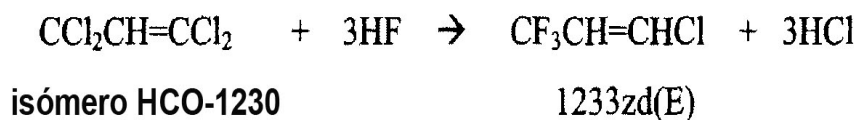
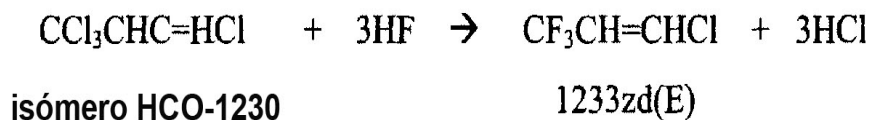
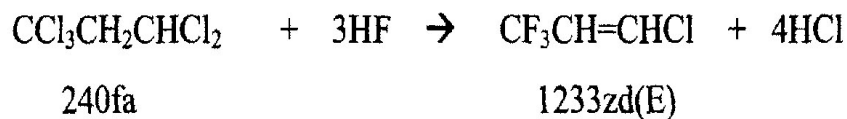
En general, el proceso de coproducción tiene dos etapas. La química implica:

(1) La reacción de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con HF anhidro en exceso en un reactor catalizado de fase líquida, que coproduce principalmente trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (más el subproducto HCl); y

(2) Subsiguientemente, el 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano producido en la etapa (1) se deshidroclora para producir el segundo producto deseado trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno. Opcionalmente, el 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano producido en la etapa (1) se puede deshidrohalogenar subsiguientemente para producir el segundo producto deseado trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y el primer producto deseado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

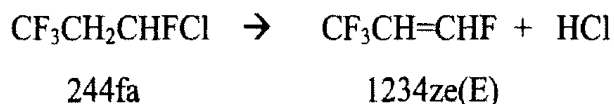
Etapa 1

Reacciones deseadas:

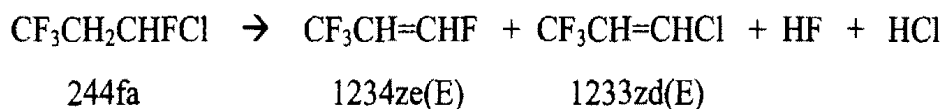


5 Etapa 2

Reacción o reacciones deseadas:



10 Opcionalmente:



Descripción del proceso

15 El proceso de fabricación consiste en las siete operaciones unitarias principales siguientes. Las posiciones relativas de estas operaciones se muestran en la figura 1.

(1) Preparación del catalizador de fluoración en fase líquida (tetracloruro de titanio);

20 (2) Reacción de fluoración (modo continuo o semi-discontinuo) utilizando HF con retirada simultánea de subproducto HCl y los coproductos 1233zd(E) y 244fa;

(3) Separación y purificación del subproducto HCl;

25 (4) Separación del HF en exceso de nuevo a (2);

(5) Purificación del producto final, 1233zd(E);

(6) Deshidrocloración de 244fa para dar 1234ze(E) (con el subproducto HCl que se puede recuperar en (3); y

(7) Purificación del producto final, 1233zd(E).

Preparación del catalizador de fluoración en fase líquida

La reacción utiliza un catalizador de fase líquida de potencia adecuada para lograr la reacción deseada de forma preferida. Los presentes solicitantes han descubierto que un catalizador compuesto por tetracloruro de titanio (líquido en condiciones ambientales) que se ha fluorado parcialmente o totalmente mediante la acción de HF anhidro, logra el grado de conversión deseado sin la formación de subproductos volátiles no deseados.

La fluoración del catalizador se lleva a cabo mediante la adición de tetracloruro de titanio al recipiente del reactor en agitación con temperatura controlada, y la adición de HF mediante un flujo gradual. Se generará una cantidad moderada de HCl en la operación. Las condiciones de reacción incluyen una temperatura en el intervalo de 10 °C a 50 °C y una presión en el intervalo de aproximadamente 0 a 690 kPa (0 a 100 psig).

Los catalizadores de fluoración adicionales que pueden utilizarse incluyen (todos pueden estar parcialmente o totalmente fluorados por la acción de HF anhidro) SnCl₄, TaCl₅, SbCl₃, AlCl₃, SbCl₅, ya sea solos o en combinación.

Reacción y columna de de destilación por arrastre

Una de las claves del proceso de la presente invención es la disposición del equipo, que se ilustra en la figura 1. Un reactor en agitación con temperatura controlada para poner en contacto ambos materiales de alimentación con el catalizador líquido y una columna de destilación integrada (que opera en modo de destilación por arrastre) que permite que el producto salga (junto con el subproducto HCl, trazas de materiales orgánicos ligeros [principalmente 1234ze(E + Z)] y suficiente fluoruro de hidrógeno anhidro (AHF) para formar los azeótropos), al tiempo que retiene la mayor parte del HF, más materiales orgánicos infrafluorados y dimerizados, más el catalizador, es clave.

Preferentemente, el reactor está construido a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y del catalizador, tales como recipientes de acero revestidos con Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy o fluoropolímero. Dichos reactores de fluoración en fase líquida son bien conocidos en la técnica.

Una vez que se ha preparado el catalizador, la reacción puede iniciarse inmediatamente. El flujo de HF para la preparación del catalizador no precisa ser discontinuo. Se añade una cantidad adicional de HF al reactor para llenar el reactor a aproximadamente el 20% al 90% de su volumen mientras el reactor se calienta a una temperatura de aproximadamente 85 °C a 95 °C y se agita.

A continuación, la adición del o de los hidroclorocarburos (1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa), solo o en combinación con 1,1,3,3-tetracloropropeno y 1,1,1,3-tetracloropropeno) puede iniciarse inmediatamente para provocar una reacción continua mientras se mantiene el flujo de HF en una cantidad suficiente para producir los productos deseados más una cantidad en exceso para compensar las pérdidas debidas a las composiciones azeotrópicas de 1233zd(E)/HF y 244fa/HF que salen de la parte superior de la columna de destilación integrada. La reacción se realiza en condiciones ricas en HF para producir los coproductos de reacción, 1233zd(E) y 244fa. Son necesarios un control apropiado de la temperatura del refrigerante (como se explica a continuación) y una acción de reflujo suficiente para que la columna de destilación por arrastre sea eficaz.

Las condiciones de operación generales que hemos descubierto que funcionan bien para la reacción y la destilación por arrastre son: presión de operación de aproximadamente 550 a 970 kPa (80 a 140 psig) mantenida por medio de una válvula de control en el flujo de salida de la columna de destilación por arrastre; temperatura del reactor de aproximadamente 85 °C a 115 °C, suministrada principalmente por el flujo de vapor a la camisa del reactor; aplicación de refrigeración con salmuera de -40 °C a 30 °C al intercambiador de calor dispuesto en la parte superior de la columna de destilación por arrastre para inducir reflujo; la temperatura en la parte central de la columna de destilación por arrastre debe oscilar de aproximadamente 10 °C a 40 °C por debajo de la del reactor; entrada de calor adicional por sobrecalentamiento de la alimentación de vapor de HF con vapor a alta presión de aproximadamente 120 °C a 150 °C; velocidad de alimentación de HF para mantener las condiciones del reactor y del destilador por arrastre.

Retirada de HCl

El HCl formado en continuo durante la reacción se retira del reactor debido a su naturaleza volátil y fluye a través de la columna de destilación adjunta sin condensar. A continuación, el material puede purificarse y recogerse para su venta (o purificación adicional) utilizando una columna de destilación de HCl a baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza, que se puede absorber en agua desionizada como HCl concentrado para su venta.

Separación y reciclado del exceso de HF de nuevo a (2)

5 La corriente de cabeza de la columna de destilación por arrastre del reactor (2) que contiene la mezcla de producto
bruto de 1233zd(E) y aproximadamente el 30% en peso de HF se alimenta a un extractor sulfúrico o un separador
de fases para retirar HF de esta mezcla. El HF se disuelve en el ácido sulfúrico o en la fase separada de la mezcla
orgánica. El HF se desorbe de la mezcla de ácido sulfúrico/HF mediante destilación por arrastre y se recicla de
nuevo al reactor. La mezcla orgánica procedente de la cabeza del extractor de ácido sulfúrico puede requerir
10 tratamiento (depuración o adsorción) para eliminar trazas de HF antes de que se alimente a la siguiente operación
unitaria (5).

Purificación del producto final 1233zd(E)

15 La purificación del producto final 1233zd(E) consiste en dos columnas de destilación que operan en continuo. La
primera columna se utiliza para retirar los productos finales ligeros del 1233zd(E) y la segunda columna para retirar
los componentes más pesados, principalmente 244fa, que posteriormente se hace reaccionar en (6). Se debe
reconocer que, en algún momento, también se requerirá una purga de subproductos pesados de esta corriente.

20 Deshidrocloración de HCFC-244fa para dar HFO-1234ze(E)

La corriente de fondo de la segunda columna en (5) se alimenta a un reactor de fase vapor catalizado en el que el
HCFC-244fa se deshidroclora para producir el producto HFO-1234ze(E) deseado y HCl. El HFC-245fa procedente
de (7) también reaccionará para formar el producto deseado por deshidrofluoración. El efluente del reactor se recicla
de nuevo a la columna de recuperación de HCl (3).

25 Purificación del producto final HFO-1234ze(E)

La purificación del producto final HFO-1234ze(E) consiste en una columna de destilación que opera en continuo. La
corriente de alimentación es en realidad los productos finales ligeros procedentes de la primera columna de
30 destilación en (5). El HFO-1234ze(E) se recupera a medida que el destilado y los componentes más pesados,
principalmente HFC-245fa, HFO-1234ze(Z) y HCFO-1233zd(E) salen del fondo y se coalimentan al reactor (6). Se
debe reconocer que, en algún momento, también puede ser necesaria una purga de subproductos ligeros desde la
parte superior de la columna.

35 Sistema de procesamiento – Véase la figura 1

El reactor de fase líquida R1 se carga en primer lugar con catalizador de fluoración solo o en combinación del grupo
que comprende $TiCl_4$, $SnCl_4$, $TaCl_5$, $SbCl_3$, $AlCl_3$ o $SbCl_5$, solo o en combinación. El $TiCl_4$ es el catalizador más
40 preferido. En primer lugar se añade HF en la cantidad necesaria para fluorar totalmente el catalizador de cloruro
metálico; por ejemplo, cuando se utiliza $TiCl_4$ se añade una relación molar superior a 4:1 de HF con respecto al
catalizador. La preparación del catalizador se realiza mientras el reactor se encuentra a una temperatura de
aproximadamente 10 °C a 50 °C y a una presión de aproximadamente 0 a 1100 kPa (0 a 160 psig). El HCl se genera
durante la preparación del catalizador y se puede descargar por la parte superior de la columna de destilación por
45 arrastre de catalizador CS-1 para controlar la presión del reactor a la presión de operación deseada del reactor o a
una presión inferior a la misma.

Preferentemente, el reactor está construido a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF
y del catalizador, tales como recipientes de acero revestidos con Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incoloy o
50 fluoropolímero. Dichos reactores de fluoración en fase líquida son bien conocidos en la técnica.

Después se añade en continuo HF adicional a R-1 a través del vaporizador, HX-1, hasta lograr una buena agitación;
esta alimentación puede dejarse.

El contenido del reactor se calienta después a aproximadamente 85 °C con agitación, momento en el que se inicia la
alimentación del HCC-240fa, el 1,1,3,3-tetracloropropeno o el 1,1,1,3-tetracloropropeno, solos o en combinación, y
se inicia la reacción de fluoración entre el o los hidroclorocarbonos y el HF. Una corriente continua de HCC-240fa,
1,1,3,3-tetracloropropeno o 1,1,1,3-tetracloropropeno, solos o en combinación, se alimenta directamente al reactor
R-1 y no a través del calentador HX-1. Opcionalmente, se alimentan el o los hidroclorocarbonos al reactor R-1 a
60 través de HX-1.

La presión de operación de 410 a 1100 kPa (60 a 160 psig), preferentemente de 550 a 970 kPa (80 a 140 psig), se
mantiene por medio de una válvula de control en el flujo de salida de la columna de destilación por arrastre de
catalizador CS-1 y la temperatura del reactor se mantiene en el intervalo de aproximadamente 80 °C a 150 °C,
preferentemente de 85 °C a 115 °C, principalmente suministrada por el flujo de vapor en la camisa del reactor. Una
65 columna de destilación por arrastre de catalizador CS-1 está conectada al reactor, R-1, y sirve para retirar y hacer

retornar el catalizador arrastrado, algo de HF, productos intermedios parcialmente fluorados y algo de material de alimentación de hidroclocarbono sin reaccionar al reactor para una reacción adicional.

5 Ajustando las condiciones de operación o las concentraciones de reactivos y/o catalizadores en la fluoración en fase líquida, la reacción se puede realizar para producir diferentes cantidades de cada coproducto deseado.

10 La corriente que sale de la parte superior del destilador por arrastre de catalizador CS-1 consiste en HCC-240fa sin reaccionar, intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos sobrefluorados, HF, HCFO-1233zd(E + Z), HCFC-244fa y HCl, penetra después en la columna de reciclado D-1 en la que una corriente que consiste principalmente en material de alimentación de hidroclocarbono sin reaccionar, intermedios parcialmente fluorados y la mayor parte del HF sale del fondo de la columna de reciclado y se recicla de nuevo al reactor de fluoración de fase líquida R-1 a través del vaporizador HX-1.

15 Una corriente que consiste principalmente en HCFO-1233zd(E), HCFC-244fa, HF y HCl sale de la parte superior de la columna de reciclado D1 y penetra en la columna de HCl D-2. Una corriente que consiste principalmente en subproducto de HCl sale de la parte superior de la columna de HCl y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto de HCl recuperado se puede vender con ánimo de lucro. Los fondos de la columna de HCl que consisten principalmente en HF, HCFO-1233zd(E) y HCFC-244fa se alimentan después a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF comienza con la corriente de HCFO-1233zd/HCFC-244fa/HF
20 bruta que se vaporiza en el intercambiador de calor HX-2 y se alimenta a la columna de absorción de HF A-1. En la misma, una corriente líquida de H₂SO₄ a del 50 al 80% entra en contacto con la corriente gaseosa de 1233zd/HF y absorbe la mayor parte del HF.

25 La corriente que sale del fondo de A-1 consiste en HF/H₂SO₄/H₂O y se alimenta al intercambiador de calor HX-3, en el que se calienta a una temperatura suficiente para someter a destilación instantánea la mayor parte del HF junto con pequeñas cantidades de H₂O y H₂SO₄. Esta corriente se alimenta a la columna de destilación de recuperación de HF D-3. El líquido remanente después de que el HF se haya retirado por destilación instantánea en HX-3 que consiste principalmente en H₂SO₄ y H₂O (con del 0 al 2% de HF) se enfría en HX-4 y se recicla de nuevo a la
30 columna de absorción de HF A-1. La corriente de fondo de la columna de recuperación de HF, D-3, que consiste principalmente en H₂SO₄ y H₂O se recicla de nuevo al intercambiador de calor HX-3.

35 El HF anhidro se recupera de la parte superior de la columna de recuperación de HF, D-3, y se recicla de nuevo al reactor R-1 a través del vaporizador que es HX-1. La corriente que sale de la parte superior de la columna de absorción de HF A-1 que consiste principalmente en HCFO-1233zd(E) y HCFC-244fa (trazas de HF) se envía hacia un sistema de refinado A-2 en el que la corriente gaseosa entra en contacto con agua o una solución cáustica para eliminar trazas de HF y subsiguientemente se seca con un desecante. El producto bruto exento de ácido que sale del absorbedor A-2 se envía a la primera de las tres columnas de purificación, D-4.

40 Una corriente que sale de la parte superior de la columna D-4 consiste principalmente en HFO-1234ze(E) y los subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición inferiores a los de HCFO-1233zd(E) se alimenta a la columna de destilación de recuperación del producto HFO-1234ze(E) D-6. El HFO-1234ze(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna de destilación D-6 al almacenamiento del producto. Los fondos de la columna de producto HFO-1234ze(E) consisten principalmente en HFC-245fa, HFO-1234ze (Z) y HCFO-1233zd(E). Esta
45 corriente de fondo después de la combinación con la corriente de fondo de la columna de recuperación de producto 1233zd(E) D-5 se alimenta al vaporizador HX-5 y después al reactor de deshidrocloración en fase vapor R-2. La impureza HFC-245fa se deshidrofluorará en alguna medida en R-2 para producir el producto HFO-1234ze(E) deseado.

50 La corriente que sale del fondo de la columna D-4, que consiste principalmente en HCFO-1233zd(E + Z), 244fa y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de producto HCFO-1233zd(E) D-5. El HCFO-1233zd(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna de destilación D-5 al almacenamiento del producto. Los fondos de la columna de producto HCFO-1233zd(E) consisten principalmente en HCFC-244fa, HCFO-1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición superiores a los de HCFO-1233zd(E). Esta corriente de fondo después de la combinación con la corriente de fondo de la columna de
55 recuperación de producto HFO-1234ze(E) D-6 se alimenta al vaporizador HX-5 y después al reactor de deshidrocloración en fase vapor R-2. La impureza HCFO-1233zd(Z) se isomerizará hasta cierto punto en R-2 para producir el producto HCFO-1233zd(E) deseado.

60 Los catalizadores de deshidrocloración en fase vapor empleados en R-2 pueden ser haluros metálicos, óxidos metálicos halogenados, metales neutros (o de estado de oxidación cero) o aleaciones metálicas, o carbón activado en masa o en forma soportada. Cuando se utilizan catalizadores de halogenuros metálicos u óxidos metálicos, estos son preferentemente haluros metálicos monovalentes, bivalentes, óxidos y sus mezclas/combinaciones.

65 Opcionalmente, en función de la mezcla de productos deseada, se puede utilizar un catalizador de deshidrocloración menos selectivo en R-2 que produciría parcialmente producto 1233zd(E) por medio de la deshidrofluoración de

244fa. Estos también incluyen haluros metálicos y óxidos metálicos halogenados, preferentemente haluros metálicos trivalentes, óxidos y sus mezclas/combinaciones.

Los metales componentes incluyen, pero sin limitación, Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ y Cs^+ . Los halógenos componentes incluyen, pero sin limitación, F^- , Cl^- , Br^- e I^- . Los ejemplos de haluros metálicos monovalentes o bivalentes útiles incluyen, pero sin limitación, LiF , NaF , KF , CsF , MgF_2 , CaF_2 , LiCl , NaCl , KCl y CsCl . Los ejemplos de haluros metálicos trivalentes útiles y óxidos metálicos incluyen Al_2O_3 , AlCl_3 , AlF_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeCl_3 , FeF_3 , Cr_2O_3 , CrF_3 , $\text{CrO}_x\text{F}_{3-2x}$. Los óxidos metálicos y/o los fluoruros y/o los cloruros pueden clorarse y/o fluorarse parciamente o totalmente antes o durante la reacción. Los tratamientos de halogenación pueden incluir cualquiera de los conocidos en la técnica anterior, particularmente aquellos que emplean HF , F_2 , HCl , Cl_2 , HBr , Br_2 , HI e I_2 como fuente de halogenación.

Cuando se utilizan metales neutros, es decir, de valencia cero, aleaciones metálicas y sus mezclas, los metales útiles incluyen, entre otros, Pd , Pt , Rh , Fe , Co , Ni , Cu , Mo , Cr , Mn y combinaciones de los anteriores como aleaciones o mezclas. El catalizador puede estar soportado o no soportado. Los ejemplos útiles de aleaciones metálicas incluyen, pero no se limitan a, SS 316, níquel, Monel 400, Incoloy 825, Inconel 625, Inconel 600.

Los catalizadores preferidos incluyen carbono activado, acero inoxidable (por ejemplo, SS 316), aleaciones austeníticas basadas en níquel (por ejemplo, Inconel 625), níquel, CsCl/MgO al 10% fluorado y CsCl/MgF_2 al 10%. La temperatura de reacción es preferentemente de aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y la presión de reacción es preferentemente de aproximadamente 0 a 1000 kPa (0 a 150 psig).

El efluente del reactor de R-2 se recicla de nuevo a la columna de destilación de recuperación de HCl , D-2, en la que se recupera el HCl .

Opcionalmente, las corrientes combinadas que salen del fondo de las columnas de destilación D-5 y D-6 pueden alimentarse a un reactor de fase líquida en agitación junto con una solución cáustica para deshidrohalogenar HCFC-244fa y HFC-245fa y producir ambos productos deseados 1234ze(E) y 1233zd(E), dado que algunos de los 244fa se deshidrocloran y algunos se deshidrofluoran.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la reacción en continuo en la que HCC240fa se alimenta en continuo a una carga de catalizador de haluro de titanio y HF .

Se preparó la construcción de un reactor limpio y vacío de 46 l (10 galones) con camisa y con agitación de Hastelloy C. Este reactor está conectado a una tubería con revestimiento de PTFE vertical de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro que contiene material de empaquetado (destilador por arrastre), que a su vez está conectada a un intercambiador de calor de cabeza. Al intercambiador de calor se suministra circulación de salmuera a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ en el lado de la cubierta. Los vapores que salen de este destilador por arrastre se procesan a través de un depurador, en el que circula una solución acuosa diluida de hidróxido de potasio a temperatura controlada. Los vapores que salen de este destilador por arrastre se recogen en un cilindro pesado refrigerado ($-40\text{ }^\circ\text{C}$), seguido de un cilindro más pequeño en serie enfriado en un baño de hielo seco.

Inicialmente se añadieron aproximadamente 1200 gramos de TiCl_4 como catalizador, seguidos inmediatamente de 13 kg (28 libras) de HF . El contenido del reactor se calentó a aproximadamente $85\text{ }^\circ\text{C}$ mientras se agitaba y se encontraba a una presión de 830 kPa (120 psig) después de la formación de HCl después de la fluoración del catalizador. La alimentación de HF al reactor se continuó a una velocidad de 0,45 kg/h (1,0 libra/h) después de vaporizarla a través de un intercambiador de vapor calentado. Después se inició una alimentación continua de HCC-240fa a 0,45 kg (1,0 libra/h). El reactor se mantuvo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente $85\text{ }^\circ\text{C}$ a $87\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de 830 kPa (120 psig). Se analizaron muestras de la porción orgánica del efluente del reactor que sale de la parte superior de la columna de destilación por arrastre de catalizador utilizando CG. Los resultados mostraron aproximadamente el 55% de área de CG de HCFC244fa y aproximadamente el 42% de área de GC de HCFO-1233zd(E) . El reactor operó en continuo durante 56 horas en estas condiciones con resultados muy uniformes.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la reacción semicontinua en la que se alimenta HCC240fa en continuo a una carga de catalizador de haluro de titanio y HF .

Se utilizó el mismo reactor que en el ejemplo 1. El reactor se cargó con 2600 gramos de catalizador TiCl_4 nuevo.

El proceso (reacción de $\text{HCC-240} + \text{HF}$ en presencia de catalizador TiCl_4) se cambió de un proceso completamente por lotes a un proceso semicontinuo con la esperanza de reducir el tiempo de residencia del G240 en el reactor y, por lo tanto, reducir la formación de la especie sobrefluorada, 244fa. El reactor se cargó inicialmente con 23 kg (50

libras) de HF seguidos de 5,9 kg (13 libras) de G240 y la temperatura del reactor se aumentó lentamente y la reacción se observó a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 80 °C a 85 °C. Se dejó que la reacción transcurriera durante un par de horas, llevándose los componentes más ligeros de forma continua desde la cabeza de la columna de destilación por arrastre de catalizador al depurador y realizándose la recogida del producto en trampas de hielo seco (DIT).

La alimentación de HCC-240 se inició de forma continua y se añadió al espacio de vapor del reactor. El sistema de extracción de la cabeza se modificó de forma que se extrajera una cantidad constante de material del destilador por arrastre de catalizador y se ajustó la velocidad de alimentación del G240 para que coincidiera con esa velocidad. Varias veces durante el ciclo de producción, el reactor se desconectó para añadir más HF y se inició nuevamente como anteriormente.

La selectividad de la reacción para producir 1233zd fue sorprendentemente baja, del 40 al 50%. El principal subproducto fue la especie sobrefluorada 244fa (50 - 55%). Quizás la relación molar de catalizador con respecto a G240 era demasiado alta y afectó adversamente a la selectividad.

Ejemplo 3

Este ejemplo es la deshidrohalogenación de 244fa sobre catalizadores de cloruro metálico.

En el ejemplo 3, se utilizaron una serie de cloruros metálicos monovalentes, bivalentes y trivalentes como catalizadores de deshidrohalogenación, utilizándose 20 ml de catalizador. Se hizo pasar 244fa sobre cada catalizador a una velocidad de 12 g/h a una temperatura de 350 °C.

Como se muestra en la tabla 1, todos los catalizadores de cloruro de metal monovalente y bivalente proporcionaron una selectividad de 1234ze(E + Z) superior al 80% y una selectividad de 1233zd(E + Z) inferior al 20%, lo que indica que estos catalizadores son más activos para la deshidrocloración de 244fa que para su deshidrofluoración.

En comparación, los catalizadores de cloruro de metal monovalente son más selectivos para formar 1234ze(E + Z) que los de cloruro de metal bivalente. Se logró una conversión de 244fa superior al 90% con respecto a los siguientes catalizadores: LiCl/C al 10,0% en peso, KCl/C al 10,0% en peso y MgCl₂/C al 10,0% en peso. Por otra parte, el catalizador de cloruro de hierro trivalente mostró una selectividad de 1234ze(E + Z) de aproximadamente el 9% y una selectividad de 1233zd(E + Z) de aproximadamente el 61%, lo que sugiere que este catalizador es más activo para la deshidrofluoración de 244fa que para su deshidrocloración.

Tabla 1

Deshidrohalogenación de 244fa sobre catalizadores de cloruro metálico a 350 °C

Catalizador	Conversión, % 244fa	Selectividad, % (E + Z = mezcla de isómeros E y Z)			
		1234ze(E + Z)	245fa	1233zd(E + Z)	otros
LiCl/C al 10,0% en peso	96,2	95,2	0,0	4,4	0,4
KCl/C al 10,0% en peso	97,9	94,4	0,0	4,9	0,7
MgCl ₂ /C al 10,0% en peso	99,3	92,9	0,0	6,7	0,4
NiCl ₂ /C al 10,0% en peso	89,3	93,4	0,0	5,4	1,2
CuCl ₂ /C al 10,0% en peso	28,5	83,8	0,0	13,0	3,2
ZnCl ₂ /C al 10,0% en peso	29,4	80,8	1,0	17,0	1,2
FeCl ₃ /C al 10,0% en peso	66,8	9,4	24,3	61,4	4,9

Ejemplo 4

Este ejemplo es la deshidrohalogenación de 244fa sobre catalizadores de MgF₂ dopados con cloruro de metal alcalino

En el ejemplo 4, se utiliza una serie de catalizadores de MgF₂ dopados con cloruro de metal alcalino como catalizadores de deshidrohalogenación, utilizándose 20 ml de catalizador. Se hace pasar 244fa sobre cada catalizador a una velocidad de 12 g/h a una temperatura de 350 °C.

Tal como se muestra en la tabla 2, todos los catalizadores de MgF₂ dopados con cloruro de metal alcalino proporcionan una selectividad de 1234ze(E + Z) superior al 90% y una selectividad de 1233zd(E + Z) inferior al 5%,

lo que indica que estos catalizadores son mucho más activos para la deshidrocloración de 244fa que para su deshidrofluoración.

Tabla 2

Reactividad de catalizadores de MgF_2 dopados con cloruro de metal alcalino durante la deshidrohalogenación de 244fa a 350 °C

Catalizador	Conversión, % 244fa	Selectividad, % (E + Z = mezcla de isómeros E y Z)			
		1234ze(E + Z)	245fa	1233zd(E + Z)	otros
LiCl/ MgF_2 al 10,0% en peso	42,9	90,5	0,0	4,8	4,7
KCl/ MgF_2 al 10,0% en peso	47,1	95,8	0,0	0,7	3,5
CsCl/ MgF_2 al 10,0% en peso	51,4	97,0	0,0	0,2	2,8

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro a partir de una mezcla de HF, HCFO-1233zd y HCFC244fa según determinadas formas de realización preferidas de la presente invención.

Una mezcla que consiste en aproximadamente el 30% en peso de HCFO-1233zd(E), el 40% en peso de HCFC-244fa y aproximadamente el 30% en peso de HF se vaporizó y se alimentó al fondo de una columna con empaquetamiento a una velocidad de alimentación de aproximadamente 1,3 kg por hora (2,9 libras por hora) durante aproximadamente 4 horas. Una corriente de aproximadamente el 80% en peso de ácido sulfúrico (80/20 H_2SO_4/H_2O) con aproximadamente el 2% de HF disuelto en la misma se alimentó de forma continua a la parte superior de la misma columna con empaquetamiento a una velocidad de alimentación de aproximadamente 2,5 kg por hora (5,6 libras por hora) durante el mismo período de tiempo. Una corriente gaseosa que sale de la parte superior de la columna comprende HCFO-1233zd(E) y HCFC244fa con menos del 1,0% en peso de HF. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en los fondos de la columna aumenta de 2,0% en peso a aproximadamente el 15% en peso.

Los fondos de la columna que contenían ácido sulfúrico y aproximadamente el 15% en peso de HF se recogieron y se cargaron en un recipiente con revestimiento de Teflon® de 9 l (2 galones). La mezcla se calentó a aproximadamente 140 °C para vaporizar y retirar por destilación instantánea el producto de HF, que se recogió. El producto recogido de HF contenía aproximadamente 6000 ppm de agua y 500 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contenía aproximadamente 500 ppm de COT (carbono orgánico total).

El HF recogido de la destilación instantánea se destiló en una columna de destilación y se recuperó el HF anhidro. El HF anhidro recuperado contenía 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 1233zd(E) exento de ácido por medio de la columna de destilación D-5 de la figura 1.

Se cargaron 42 kg (92 libras) de material bruto exento de ácido 1233zd/244fa producido en el ejemplo 2 a una columna de destilación por lotes. El material bruto contenía aproximadamente el 94% de área de CG y el 6% de área de CG de impurezas. La columna de destilación consistía en un hervidor de 46 l (10 galones), una columna de Propack de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro interno por 3,1 m (10 pies) y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. Se recuperaron aproximadamente 3,2 kg (7 libras) de un corte de materiales ligeros que consistía principalmente en 1234ze(Z + E), trifluoropropino, 245fa y 1233zd(E). Se recogieron 37 kg (82 libras) del 99,8+ % de área de CG de 1233zd(E). El residuo del hervidor que ascendía a aproximadamente 1,4 kg (3 libras) fue principalmente 244fa, 1233zd(Z), dímero 1233zd y 1233zd(E). La recuperación del 99,8+ % de área de 1233zd(E) puro fue del 94,8%.

Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra el uso de la columna de reciclado D1 de la figura 1.

Se cargó una mezcla representativa de efluente del reactor de fase líquida 1233zd(E).244fa según se determina en el ejemplo 2 en una columna de destilación por lotes. La columna de destilación consistía en un hervidor de agua de 46 l (10 galones), una columna de prepack de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro por 3,1 m (10 pies) (largo) y un condensador de carcasa y tubos con una capacidad de flujo de refrigerante a -40 °C. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura,

presión y presión diferencial. La mezcla de alimentación de la columna de destilación fue de aproximadamente el 30% en peso de HF, el 37% en peso de HCl y el 33% de 1233zd(E)/244fa en bruto. La destilación se realizó a una presión de aproximadamente 690 kPa (100 psig) y una presión diferencial (ΔP) de 38 a 51 cm (15 - 20 pulgadas) de agua. Se toman muestras periódicamente tanto del destilado como del hervidor y se analizan para detectar material orgánico, HF y HCl utilizando cromatografía de gases e iónica.

Inicialmente, se observaron HCl, material orgánico y HF en ambas muestras. A medida que se eliminaba más material como destilado, la concentración del hervidor cambiaba. En primer lugar, la concentración de HCl disminuyó hasta que fue indetectable. Se dejó que la destilación avanzara hasta que la concentración de material orgánico en la muestra del hervidor disminuyera hasta cantidades mínimas analizada utilizando cromatografía de gases. A la conclusión de la destilación, el material remanente en el hervidor era esencialmente HF puro. El HF recuperado (fondos del hervidor) se utilizó para demostrar el reciclado del HF recuperado de nuevo al reactor de fluoración en fase líquida y funciona satisfactoriamente.

Ejemplo 8

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

La columna de destilación consistía en un hervidor de 46 l (10 galones), una columna de Propack de 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro interno por 3,1 m (10 pies) (largo), y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con un indicador de nivel del hervidor; transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se realizó a una presión de aproximadamente 350 kPa (50 psig) y una presión diferencial de aproximadamente 43 cm (17 pulgadas) de H₂O en modo continuo.

La alimentación que consistía esencialmente en HFO-1234ze(E), HFO-1234ze(Z), HFC-245fa y una pequeña cantidad de impurezas (véase la tabla 3) se alimentó continuamente a través del puerto de entrada en el fondo de la columna de destilación a la velocidad de aproximadamente 0,79 kg/h (1,75 lb/h). El destilado que consistía esencialmente en HFO-1234ze(E) e impurezas ligeras (véase la tabla 3) se recogió desde la parte superior del condensador a una velocidad de aproximadamente 0,46 kg/h (1,02 lb/h). La corriente que consistía esencialmente en HFC-245fa y HFO-1234ze(Z) (véase la tabla 3) se extrajo en continuo del fondo del hervidor a una velocidad de aproximadamente 0,33 kg/h (0,73 lb/h) para mantener el nivel de material en el hervidor a aproximadamente el 40%. La destilación se realizó de forma continua durante aproximadamente 1000 horas.

Tabla 3

Composición de los flujos de la columna de destilación de 1234ze(E)

	% en peso de 3,3,3- trifluoropropino	% en peso de HFO- 1234ze(E)	% en peso de HCFO-1234zc	% en peso de HFO-1234ze(Z)	% en peso de HCFO- 1233zd	% en peso de HFC-245fa
Composición de la alimentación	0,0263	58,1003	0,0253	11,3939	trazas	30,4542
Composición de los destilados	0,0497	99,9503	0,0000			-
Composicion de los fondos	-	0,0801	0,0604	27,1886	trazas	72,6709

Ejemplos 9 y 10

Estos ejemplos proporcionan la deshidrohalogenación de 244fa para dar 1234ze(E + Z) y 1233zd(E + Z).

En el ejemplo 9, se utilizó Cr₂O₃ fluorado como catalizador de deshidrohalogenación, con 20 ml de catalizador cargados en un reactor de monel de 1,9 cm (¾ de pulgada) de diámetro. La alimentación de 244fa se hizo pasar a través del catalizador a una velocidad de 12 gramos/hora a una temperatura de 350 °C.

Tal como se muestra en la tabla 4, el catalizador Cr₂O₃ fluorado proporcionó una selectividad de 1233zd de aproximadamente el 75% y una selectividad de 1234ze de aproximadamente el 21%, lo que indica que 1234ze y 1233zd pueden coproducirse a partir de la deshidrohalogenación de 244fa sobre este catalizador. Todo el 244fa se convirtió durante la reacción.

Tabla 4

5

Deshidrohalogenación de 244fa sobre un catalizador de óxido de metal fluorado a 350 °C

Catalizador	conv. de 244fa (%)	Selectividad, % (E + Z = mezcla de isómeros E y Z)			
		1234ze(E + Z)	245fa	1233zd(E + Z)	otros
Cr ₂ O ₃ fluorado	100,0	20,7	0,0	74,6	4,7

En el ejemplo 10, se utilizó fluoruro de aluminio como catalizador de deshidrohalogenación. Se cargaron 20 ml de catalizador en un reactor de monel de 1,9 cm (3/8 de pulgada) de diámetro. Se hizo pasar 244fa de alimentación a través de cada catalizador a una velocidad de 12 gramos/hora a una temperatura de 350 °C.

10

Tal como se muestra en la tabla 5, el catalizador AlF₃ proporcionó una selectividad de 1233zd de aproximadamente el 77% y una selectividad de 1234ze de aproximadamente el 22%, lo que indica que 1234ze y 1233zd pueden coproducirse a partir de la deshidrohalogenación de 244fa sobre este catalizador. Todo el 244fa se convirtió durante la reacción.

15

Tabla 5

Deshidrohalogenación de 244fa sobre un catalizador de haluro metálico a 350 °C

Catalizador	conv. de 244fa (%)	Selectividad, % (E + Z = mezcla de isómeros E y Z)			
		1234ze(E + Z)	245fa	1233zd(E + Z)	otros
AlF ₃	100,0	21,8	0,0	77,3	0,9

Ejemplo 11

Este ejemplo demuestra la deshidrohalogenación de HCFC244fa en una solución cáustica para producir tanto 1234ze(E) como 1233zd(E).

Se añadieron 539,5 gramos de solución de KOH al 9,3% en peso y 135,4 gramos de 3-cloro-1,1,1,3-tetrafluoropropano (HCFC-244fa) con una pureza del 90,0% de área de CG a un cilindro de acero inoxidable de 1,0 litros. El otro componente principal fue HCFO-1223xd que ascendió al 9,2% de área de CG. El cilindro se calentó a de 75 °C a 80 °C y se agitó durante cinco (5) horas. Una muestra del espacio de vapor mostró la presencia del 75,6% de área del isómero trans de HFO-1234ze, el 12,9% de área del isómero cis de HFO-1234ze, el 8,5% de área de CG de HCFC-244fa y 0,8% del área de CG de HCFO-1223xd. Una muestra de la fase líquida orgánica mostró el 24,4% de área de CG de HFO-1234ze(E), el 12,9% de área de CG de HCFO-1233zd(E), el 44,2% de área de CG de HCFC-244fa y el 8,1% de área de CG de HCFO-1223xd.

Se recogieron 560,0 gramos de solución acuosa después del experimento, lo que equivale a un aumento de peso de 20,5 gramos en la capa acuosa. Asumiendo que esta ganancia de peso era HCl que se produjo durante la deshidrocloración de 244fa, se calculó que se produjo aproximadamente una conversión del 60% de HCFC-244fa a HFO-1234ze durante la reacción.

Debe entenderse que la descripción y los ejemplos anteriores son solo ilustrativos de la presente invención. Los expertos en la técnica pueden idear diversas alternativas y modificaciones sin apartarse de la invención. En consecuencia, la presente invención pretende abarcar todas las alternativas, modificaciones y variaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

40

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la formación de trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno que comprende las etapas siguientes:
- 5 (a) preparar un catalizador de fluoración;
- (b) hacer reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en fase líquida en presencia del catalizador de fluoración para coproducir trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano, en el que la etapa (b) comprende también retirar simultáneamente el subproducto HCl y los coproductos trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano;
- 10 (c) separar y purificar el subproducto HCl;
- (d) separar el HF en exceso y reciclar el HF a la etapa (b);
- 15 (e) purificar trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno utilizando dos columnas de destilación que operan en continuo, en el que la primera columna se utiliza para eliminar los productos finales ligeros del trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y la segunda columna se utiliza para retirar los componentes más pesados, principalmente 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano, que se hace reaccionar adicionalmente en la etapa (f);
- 20 (f) deshidroclorar el 1-cloro-1,3,3,3-tetrafluoropropano formado en la etapa (b) para producir trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno y subproducto HCl y
- (g) purificar trans-1,3,3,3-tetrafluoropropeno.
- 25 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de deshidrocloración (f) tiene lugar en fase líquida por contacto con una solución cáustica.
- 30 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de deshidrocloración (f) se produce en fase vapor utilizando un catalizador de deshidrocloración.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende utilizar un catalizador de fluoración seleccionado del grupo que consiste en TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 , y mezclas de los mismos.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 4, en el que el catalizador está parcialmente fluorado.
6. El proceso de la reivindicación 4, en el que el catalizador está totalmente fluorado.
- 40 7. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en el que el catalizador de fluoración comprende TiCl_4 .
8. El proceso de cualquier reivindicación anterior, en el que la etapa (b) comprende un proceso continuo o semi-continuo.

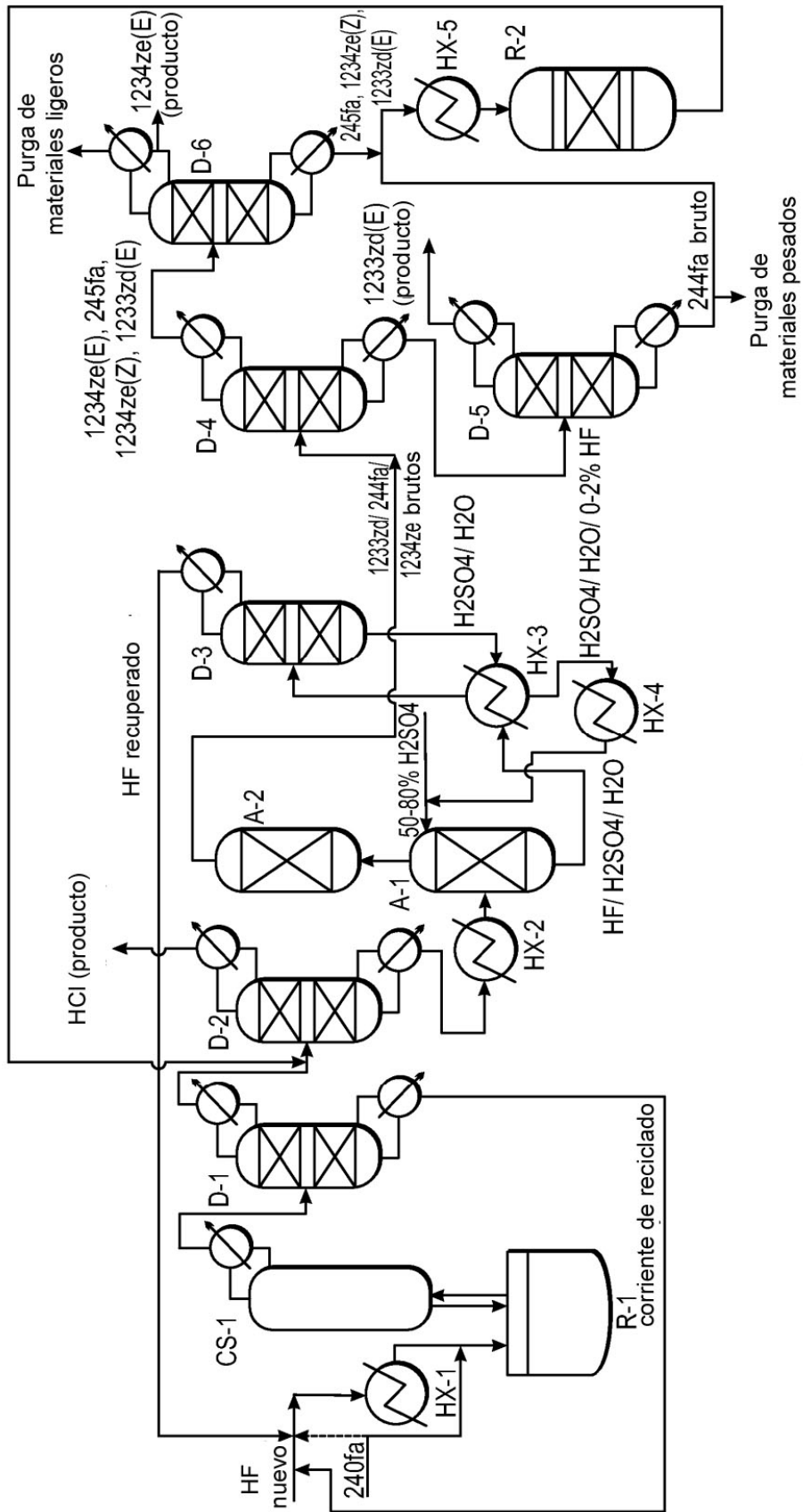


FIG. 1