(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 779 348**

(51) Int. Cl.:

C07C 21/18	(2006.01)
C07C 17/06	(2006.01)
C07C 17/10	(2006.01)
C07C 17/20	(2006.01)
C07C 17/25	(2006.01)
C07C 17/358	(2006.01)
C07C 17/383	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2009 PCT/US2009/064145**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10059496**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2009 E 09828044 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 2349962**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de hidroclorofluoroolefinas**

(30) Prioridad:

19.11.2008 US 116056 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.08.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ELSHEIKH, MAHER, Y.;
BONNET, PHILIPPE y
WISMER, JOHN, A.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 779 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de hidroclorofluoroolefinas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de hidroclorofluoroolefinas.

Antecedentes de la invención

El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono exige la desaparición progresiva del uso de clorofluorocarbonos (los CFC). Materiales más “amigables” para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (los HFC), por ejemplo, 134a reemplazarán a los clorofluorocarbonos. Los últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, que causan el calentamiento global y podrían ser regulados por el Protocolo de Kyoto sobre el Cambio Climático. Se necesitan materiales de reemplazo que sean ambientalmente aceptables, es decir, que tengan un potencial de agotamiento del ozono (ODP) insignificante y un bajo potencial de calentamiento global (GWP) aceptable. La presente invención describe un procedimiento para la fabricación de la hidroclorofluoroolefina, trans 1233zd (E-1233zd, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) que es útil como un agente de soplado de bajo ODP y bajo GWP para espumas termoestables y termoplásticas, disolventes, fluido de transferencia de calor tal como en bombas de calor, y refrigerante tal como un refrigerante de baja presión para enfriadores.

Las publicaciones de patentes de Estados Unidos US2008/0051610 y US2008/0103342 describen un procedimiento que incluye una etapa de la isomerización catalítica de cis 1234ze a trans 1234ze. El documento US 7.420.094 describe la isomerización de 1234ze a 1234yf con un catalizador a base de Cr. El documento US2008/0051611 describe la recuperación de trans 1234ze a partir de una mezcla que incluye cis 1234ze y trans 1234ze mediante destilación.

El documento US 5.710.352 describe un procedimiento para la preparación de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano que comprende (a) llevar a cabo una reacción de fluoración haciendo reaccionar 1,1,1,3,3-pentacloropropano con fluoruro de hidrógeno en un reactor en fase de vapor y en presencia de un catalizador de fluoración, formando de este modo un producto de reacción que comprende HCl, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y 1,3,3,3-tetrafñuoropropeno, y (b) separar 1,1,1,3,3-pentafluoropropano de dicho producto de reacción.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de la hidroclorofluoroolefina, trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd). El procedimiento comprende una etapa de isomerización de cis 1233zd (Z-1233zd) a trans 1233zd (E-1233zd).

En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd) que comprende al menos una etapa de isomerización de cis 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, bien en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo seleccionado del grupo que consiste en sales de aluminio, titanio, tántalo, molibdeno, boro, estaño, antimonio y ácidos de Bronsted o bien en fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo seleccionado del grupo que consiste en un ácido de Lewis de Sb^{V}, Ti^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{VI}, Nb^{V} y Ta^{V} soluble; haluros de antimonio, tamices moleculares ácidos; Cr y zeolitas.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd) a partir de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za) y/o 1,1,1,3,3-tetracloropropano (240fa) que comprende las etapas de: fluoración de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za) y/o 1,1,1,3,3-tetracloropropano (240fa) para una mezcla que comprende cis 1233zd (Z-1233zd) y trans 1233zd (E-1233zd); seguido por la separación de dicho cis 1233zd (Z-1233zd) de dicho trans 1233zd (E-1233zd); seguido por isomerización de dicho cis 1233zd (Z-1233zd) para formar trans 1233zd (E-1233zd); bien en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo seleccionado del grupo que consiste en catalizadores de ácidos de Lewis solubles y catalizadores de ácidos de Bronsted o bien en fase gaseosa en presencia de un catalizador de Cr heterogéneo de alta área superficial, soportado o no soportado o catalizadores de ácidos de Lewis soportados seleccionados de Sb^{V}, Ti^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{VI}, Nb^{V} y Ta^{V}.

Breve resumen de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un procedimiento en fase líquida según la presente invención.

La Figura 2 es un esquema de un procedimiento en fase gaseosa según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd). La primera etapa del procedimiento comprende la fluoración de 1,1,3,3-tetraclororopropeno (1230za, CCl_2=CH-$CHCl_2$) y/o 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) para una mezcla de cis 1233zd (Z-1233zd) y trans 1233zd (E-1233zd). La segunda etapa del procedimiento comprende una separación de la mezcla formada en la primera etapa

para aislar cis 1233zd (Z-1233zd) de la mezcla. La tercera etapa del procedimiento comprende la isomerización de cis 1233zd (Z-1233zd) a trans 1233zd (E-1233zd).

El 1230za utilizado en la primera etapa se puede obtener por la reacción de CCl_4 y monómero de cloruro de vinilo (VCM, CH_2=CHCl) para formar 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) que puede ser deshidroclorado para producir 1230za.

La presente invención se dirige a un procedimiento para producir trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd) a partir de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za, CCl_2=CH-$CHCl_2$) y/o 1,1,1,3,3-tetracloropropano (240fa) que comprende las etapas de:

a) fluoración de 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za, CCl_2=CH-$CHCl_2$) y/o 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) en fase gaseosa, o fluoración en fase líquida de 1230za para obtener una mezcla de cis (Z) y trans (E) 1-cloro-3,3,3 trifluoropropeno (1233zd, CF_3-CH=CHCl); seguido por

b) separación de cis (Z) 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd, CF_3-CH=CHCl) y trans (E) 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd, CF_3-CH=CHCl); seguido por

c) isomerización del cis 1233zd (Z-1233zd) procedente de la segunda etapa para formar trans 1233zd (E-1233zd).

La primera etapa del procedimiento, fluoración en fase gaseosa de 1230za y/o 240fa a 1233zd o fluoración en fase líquida de 1230za a 12333zd; puede ser a través de cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo: la fluoración en fase líquida no catalizada de 1230za está descrita en la patente de Estados Unidos Nº 5.877.359; la fluoración en fase gaseosa catalizada de 1230za está descrita en la patente de Estados Unidos Nº 5.811.603; la patente de Estados Unidos Nº 6.166.274 describe la fluoración de 1230za a 1233zd en presencia de un catalizador tal como ácido trifluoroacético o ácido tríflico. Los catalizadores de fluoración tales como $TiCl_4$, TiF_4, $SnCl_4$, SnF_4, SbF_5, $SbCl_5$, SbF_xCl_y (x + y = 5), o un líquido iónico está descritos en la patente de Estados Unidos Nº 6.881.698. Cuando se usa un catalizador de tipo Sb, es preferible suministrar un bajo nivel de Cl_2 para mantener la especie Sb en una forma activa.

La segunda etapa del procedimiento comprende la separación del cis 1233zd y el trans 1233zd formados en la primera etapa a través de medios de separación apropiados tales como destilación, separación en fase líquida o separación por extracción. El cis 1233zd y el trans 1233zd formados en la primera etapa pueden contener HF y HCl. Preferiblemente, el HCl se elimina en primer lugar en una primera columna de destilación. Posteriormente, se puede utilizar la separación en fase líquida acoplada con la destilación azeotrópica para eliminar el HF. La diferencia de punto de ebullición de cis 1233zd y trans 1233zd hace posible que sean separados por destilación convencional, típicamente a presiones atmosféricas.

La tercera etapa del procedimiento implica la isomerización del cis 1233zd procedente de la segunda etapa al trans 1233zd. La etapa de isomerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en fase líquida utilizando respectivamente un catalizador heterogéneo u homogéneo.

La etapa de isomerización se puede alcanzar con un procedimiento en fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo. Un catalizador heterogéneo adecuado es un catalizador de $Cr^{(III)}$ de área superficial alta, soportado o no soportado, que puede contener opcionalmente niveles bajos de uno o más co-catalizadores seleccionados de cobalto, níquel, zinc o manganeso. Para el catalizador soportado, el soporte del catalizador se puede seleccionar de materiales conocidos en la técnica que son compatibles con procedimientos a alta temperatura y presión. Por ejemplo, la alúmina fluorada, el carbón activado tratado con HF o el grafito de carbono son soportes de catalizadores adecuados. Un catalizador preferido es un catalizador de óxido de cromo no soportado con área superficial alta que se activa con HF antes de su uso, opcionalmente a una presión por encima de 344738 Pa (50 psi).

El nivel del co-catalizador, cuando está presente, puede variar del 1 al 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 5 % en peso del catalizador. El co-catalizador se puede añadir al catalizador por procedimientos conocidos en la técnica tales como la adsorción desde un disolvente acuoso u orgánico, seguida por evaporación del disolvente.

El catalizador heterogéneo adecuado se puede seleccionar también de: catalizadores soportados de ácidos de Lewis seleccionados de Sb^{V}, Ti^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{VI}, Nb^{V} y Ta^{V}. El propio soporte se selecciona del grupo tal como alúmina fluorada; cromia fluorada; carbón activado con HF o carbono de grafito. Los haluros de antimonio soportados tales como SbF_5 están descritos en la patente de Estados Unidos Nº 6.528.691 y son catalizadores preferidos. También se pueden utilizar otros catalizadores sólidos tales como el polímero tipo NAFION®, tamices moleculares ácidos y zeolitas.

Para el procedimiento en fase gaseosa, la temperatura puede variar entre 20-500 ºC, preferiblemente entre 100-400 ºC. Los tiempos de contacto pueden variar de 0,5 a 100 segundos. Se puede usar un nivel bajo de agente oxidante, tal como oxígeno o gas que contiene oxígeno, tal como aire o gas cloro, entre 0,01-0,1 por ciento en volumen para prolongar la vida del catalizador.

La etapa de isomerización también se puede alcanzar en un procedimiento en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo, seleccionado preferiblemente de compuestos de los metales de los grupos 3, 4, 5, 13, 14 y

15 de la Tabla Periódica de los elementos (IUPAC 1988) y sus mezclas (grupos de la tabla periódica de los elementos que anteriormente se denominaban IIIA, IVa, IVb, Va, Vb y VIb). Se pretende que los compuestos de los metales incluyan hidróxidos, óxidos y las sales orgánicas o inorgánicas de estos metales, así como sus mezclas. Son preferibles los derivados de aluminio, titanio, tántalo, molibdeno, boro, estaño y antimonio tales como $AlCl_3$, $TiCl_4$, $TaCl_5$, $MoCl_6$, BF_3, $SnCl_4$ y $SbCl_5$. En el procedimiento según la invención, los derivados preferidos de los metales son las sales y éstas se eligen preferiblemente de los haluros y más particularmente de cloruros, fluoruros y clorofluoruros tales como AlF_3, TiF_4, TaF_5, MoF_6, SnF_4, SbF_5, SbF_xCl_y (x + y) = 5. El catalizador se debe someter a activación (por HF o cualquier molécula capaz de intercambiar flúor) antes de la etapa de isomerización. En el caso del catalizador de tipo antimonio, se puede usar un nivel bajo de gas cloro como agente oxidante para mantener el catalizador de antimonio en el estado de oxidación pentavalente. Además del catalizador de ácidos de Lewis mencionado antes, un líquido iónico derivado de antimonio, titanio, niobio y tantalio es adecuado para procedimientos de fluoración en fase líquida. Una descripción de la preparación de tales catalizadores está descrita en la patente de Estados Unidos Nº 6.881.698.

El catalizador homogéneo para un procedimiento en fase líquida se puede seleccionar también de la familia de ácidos de tipo Bronsted tales como (pero sin limitarse a ellos) ácido sulfhídrico H_2SO_4, ácidos de tipo sulfónico tales como $ClSO_3H$ o FSO_3H o ácido triflico CF_3SO_3H o ácido metanosulfónico CH_3SO_3H. Para el procedimiento en fase líquida, la temperatura de operación puede variar entre aproximadamente 20-200 ºC, con un tiempo de contacto entre aproximadamente 0,5-50 horas

El procedimiento de la presente invención puede comprender etapas adicionales de separación entre cada etapa. El propósito de estas separaciones podría ser:

1. eliminar, total o parcialmente, cualquier hidrácido (HF, HCl) del flujo, si fuera necesario, o
2. aislar un producto deseado para utilizarlo en un etapa posterior, o
3. purificar un producto y eliminar impurezas orgánicas o subproductos, o
4. secar un producto (eliminación de H_2O).

Los medios utilizados para alcanzar estas etapas adicionales son conocidos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a: destilación, destilación por extracción o adsorción.

El procedimiento de la presente invención se ejemplifica en las figuras, que establecen diagramas de flujo en bloque de procedimientos en fase gaseosa y en fase líquida de acuerdo con la presente invención. Los procedimientos en las figuras se exponen en forma de módulos de procedimiento diseñados para alcanzar un propósito específico y dispuestos de acuerdo con el procedimiento de la presente invención. Estos módulos comprenden:

RFL- comprende un reactor de fluoración en fase líquida y un sistema de rectificación que comprende un recipiente a presión con camisa, sin agitación conectado a una columna de rectificación. El reactor actúa también como la caldera de la columna de rectificación. El HF y el componente orgánico (1230za) se alimentan directamente al reactor. La relación de alimentación molar entre HF y el componente orgánico viene dictada por la estequiometría de reacción y la cantidad de HF que sale del reactor con el producto de cabeza de la columna de rectificación y las purgas en fase líquida. La mezcla se realiza por la acción de ebullición de los contenidos del reactor. En su mayor parte, el efluente del reactor sale del recipiente del reactor como un gas y entra en el fondo de la columna de rectificación. Una pequeña purga de la fase líquida puede eliminar cualquier material no volátil que se pueda formar durante la reacción. La columna de rectificación contiene o empaquetado o bandejas diseñados para proporcionar una buena transferencia de masa entre el gas ascendente y el líquido descendente. El condensador en la parte superior de la columna se enfría mediante agua de refrigeración, agua fría o algún tipo de refrigeración. El condensador es un condensador parcial donde el efluente líquido refluye de nuevo directamente a la columna. El efluente de vapor consiste en HCl, HF y componentes orgánicos.

DH- comprende un sistema de destilación de HCl mediante el cual se elimina HCl puro de la parte superior de una columna de destilación. Esta columna puede operar entre 0,689 y 2,086 MPa de presión manométrica (100 psig y 300 psig). Más típicamente, el HCl se destila por encima de 0,827 MPa de presión manométrica (120 psig) para permitir el uso de refrigeración convencional (-40 ºC) en la parte superior de la columna de HCl. El fondo de esta columna contiene HF y componente orgánico con una pequeña cantidad residual de HCl. La relación de HF al componente orgánico típicamente está cerca de la composición azeotrópica.

PS- comprende un separador de fase líquida para separar dos fases líquidas, una que consiste principalmente en un hidroclorofluorocarbono (HCFC) y la otra que consiste principalmente en HF. La fase de HF normalmente es la menos densa, de tal modo que éste sale de la parte superior del separador de fases y el HCFC sale como la fase del fondo. Hay algo de HF en la fase de HCFC y algo de HCFC en la fase de HF. Sin embargo, las composiciones de ambas fases están muy alejadas de cualquier composición azeotrópica. La temperatura de operación del separador de fases puede estar entre -40 ºC y + 20 ºC. Sin embargo, cuanto más baja es la temperatura, mejor es la separación de fases.

DA- comprende una columna de destilación azeotrópica que destila en cabeza una composición azeotrópica de HF y un componente orgánico que consiste en uno o más HCFC (hidroclorofluorocarbonos) y HFC (hidrofluorocarbonos). Estos compuestos orgánicos pueden ser saturados u olefínicos. La composición de los fondos es o totalmente HF o totalmente orgánica, dependiendo de si la composición de alimentación de la columna está en el lado rico en HF o en el lado rico en componente orgánico del azeótropo. Si los fondos son de HF, esta corriente normalmente se recicla de vuelta al reactor. Si la corriente de los fondos es orgánica, se envía a un tren de destilación convencional.

DS- comprende una destilación directa que normalmente se realiza a presión.

RI- comprende una reacción de isomerización en fase gaseosa realizada típicamente a temperaturas por encima de 400 ºC en un reactor adiabático de lecho compacto. El módulo consiste en un vaporizador de alimentación y un sobrecalentador. Puede incluir un "economizador", mediante el cual el efluente caliente se añade a un lado y los gases de alimentación del reactor relativamente fríos se añaden al otro lado de un intercambiador de calor. Los gases efluentes se enfrían adicionalmente antes de entrar a una columna de destilación. Las reacciones de isomerización se pueden realizar en conversiones variables dependiendo de la distribución de equilibrio de los isómeros. Los isómeros efluentes pueden tener puntos de ebullición muy próximos entre sí. Sin embargo, típicamente presentan un comportamiento cercano al ideal, por lo que pueden ser separados por destilación convencional. Como alternativa a la fase gaseosa, esta reacción se puede realizar como una reacción en fase líquida catalizada homogéneamente. En esta configuración, el reactor debería ser un tanque en agitación continua siendo eliminado el efluente como vapor para efectuar la separación del catalizador.

RFG- comprende un reactor de fluoración en fase gaseosa que es un reactor adiabático de lecho compacto que alimenta una fase gaseosa sobre un catalizador sólido. No se necesita enfriamiento porque el reactor tiene una baja conversión por pase y una alta relación molar de alimentación de HF. El exotermo adiabático es típicamente inferior a 100 ºC. El HF y el componente orgánico añadidos se vaporizan en un vaporizador común y se sobrecalientan a la temperatura del reactor. El vaporizador común permite que el 1230za y/o 240fa sean vaporizados a una temperatura más baja de la que sería posible si fueran vaporizados como un componente puro, minimizando así la degradación térmica. Este módulo puede incluir también un "economizador", mediante el cual el efluente caliente se añade a un lado y los gases de alimentación del reactor relativamente fríos se añaden al otro lado de un intercambiador de calor. Los gases efluentes se enfrían adicionalmente antes de entrar a una columna de destilación. Las temperaturas de reacción están entre 200 ºC y 400 ºC. La presión es lo suficientemente alta para permitir que el subproducto de HCl sea destilado con refrigeración convencional, preferiblemente entre 0,689 y 1,379 MPa de presión manométrica (100 y 200 psig).

La letra minúscula utilizada para identificar los módulos distingue múltiples apariencias del mismo tipo de módulo en el mismo procedimiento.

La Figura 1 es un diagrama de flujo en bloque de un procedimiento según la presente invención para convertir 1230za en E-1233zd utilizando una etapa de fluoración en fase líquida. La figura incorpora los módulos de procedimiento descritos anteriormente. La Figura 1 describe un procedimiento en donde 1230za y HF se alimentan al módulo de reacción RFL-1. Típicamente, la reacción tiene lugar en un medio predominantemente rico en HF sin catalizador. El HCl y el 1233zd/HF salen de la parte superior de la columna de rectificación de RFL-1. El efluente de vapor de RFL-1 entra en DH-1 para eliminar el HCl como un producto de cabeza puro. Los fondos de DH-1 consisten principalmente en 1233zd (ambos isómeros E y Z) y HF en una composición casi azeotrópica. Esta se alimenta al módulo PS-1 para efectuar una separación en fase líquida. La fase rica en HF de la parte superior se envía al módulo DA-1a, donde se separa el HF como una corriente de fondo para reciclar al reactor. El azeótropo de cabeza de 1233zd y HF se recicla de nuevo a DH-1 para permitir que cualquier HCl residual y compuestos orgánicos ligeros sean eliminados en esta columna antes de que el azeótropo sea reciclado a la separación de fases. La corriente de fondo de PS-1 va al módulo DA-1b, que elimina una corriente orgánica desprovista de HF como corriente de fondo. El producto de cabeza de DA-1b se recicla a DH-1 por la misma razón que el azeótropo DA-1a fue reciclado a DH-1. Los fondos de DA-1b se envían al módulo de procedimiento DS-1 que separa los componentes pesados del 1233zd. El producto de cabeza de DS-1 es E-1233zd, el isómero trans deseado. El Z-1233zd tiene un punto de ebullición más alto y se recupera para alimentar al módulo de procedimiento RI-1. El efluente del reactor de isomerización se recicla a DS-1, lo que efectúa la separación de los isómeros E y Z.

La Figura 2 es un diagrama de flujo en bloque de un procedimiento según la presente invención para convertir 1230za o 240fa en E-1233zd utilizando una etapa de fluoración en fase gaseosa. La figura incorpora los módulos de procedimiento descritos anteriormente. En la Figura 2 el procedimiento es similar a la Figura 1 excepto que, por ejemplo, el reactor de fluoración en fase líquida (RFL-1) es reemplazado por un reactor de fluoración en fase gaseosa (RFG-1) y una columna de destilación azeotrópica (DA-2a).

El procedimiento como se describe en la Figura 2 comprende alimentar 1230za. y/o 240fa y HF al módulo de reacción RFG-2. La reacción tiene lugar en una fase gaseosa con un catalizador. El efluente del reactor consiste predominantemente en HCl, 1233zd, 1230za sin reaccionar y exceso de HF. El efluente de RFG-2 del reactor entra en DA-2a para eliminar el HF y el F1230za sin reaccionar como fondos que son reciclados al reactor. El producto de cabeza, que consiste predominantemente en HCl y el azeótropo de HF y 1233zd (ambos isómeros E y Z), se envía a DH-2, que elimina el HCl como un producto de cabeza puro. Los fondos de DH-2 consisten principalmente en 1233zd

(ambos isómeros E y Z) y HF en una composición casi azeotrópica. Esta se alimenta al módulo PS-2 para efectuar una separación de fase líquida. La fase rica en HF de la parte superior se envía al módulo DA-2b, donde el HF se separa como una corriente de fondo para reciclarla al reactor. El azeótropo de cabeza de 1233zd y HF se recicla de nuevo a DH-2 para permitir que todo el HCl y los compuestos orgánicos ligeros residuales sean eliminados en esta columna antes de que el azeótropo sea reciclado a la separación de fases. La corriente de fondo de PS-2 va al módulo DA-2c, lo que elimina una corriente orgánica desprovista de HF como una corriente de fondo. El producto de cabeza de DA-2c se recicla a DH-2 por la misma razón que el azeótropo DA-2b fue reciclado a DH-2. Los fondos de DA-2c se envían al módulo de procedimiento DS-2 que separa los componentes pesados del 1233zd. El producto de cabeza de DS-2 es E-1233zd, el isómero trans deseado. El Z-1233zd tiene un punto de ebullición más alto y se recupera para alimentar al módulo de procedimiento RI-2. El efluente del reactor de isomerización se recicla a DS-2, lo que efectúa la separación de los isómeros E y Z.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd) que comprende al menos una etapa de isomerización de cis 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno a trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno bien en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo seleccionado del grupo que consiste en: sales de aluminio, titanio, tántalo, molibdeno, boro, estaño, antimonio y ácidos de Bronsted o bien en fase gaseosa en presencia de un catalizador heterogéneo seleccionado del grupo que consiste en un ácido de Lewis de Sb^{V}, Ti^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{VI}, Nb^{V} y Ta^{V} soluble; haluros de antimonio, tamices moleculares ácidos; Cr y zeolitas.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador heterogéneo es soportado o no soportado.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho catalizador heterogéneo comprende además un co-catalizador seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, zinc y manganeso.

4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde dicho co-catalizador está presente en cantidades de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso de dicho catalizador.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dichas sales son cloruros, fluoruros o clorofluoruros.

6. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde dicho soporte se selecciona del grupo que consiste en alúmina fluorada, cromia fluorada; carbón activado tratado con HF y grafito fluorado.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho 1233zd se prepara por fluoración de 1230za y/o 240fa.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho 1233zd se prepara por fluoración de 1230za en la fase gaseosa o líquida.

9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde dicho 1230za se prepara por reacción de CCl_4 y monómero de cloruro de vinilo seguido por deshidrocloración.

10. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde dicha fluoración es catalizada o no catalizada.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicho 1233zd se prepara por fluoración de 240fa en la fase gaseosa.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en donde dicho 240fa se prepara por reacción de CCl_4 y monómero de cloruro de vinilo seguido por deshidrocloración.

13. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde dicha fluoración es catalizada o no catalizada.

14. Un procedimiento para fabricar trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (E-1233zd) a partir de 1,1,3,3-tetraclororopropeno (1230za), y/o 1,1,1,3,3-tetracloropropano (240fa), que comprende las etapas de:

fluoración de 1,1,3,3-tetraclororopropeno (1230za) y/o 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) para obtener una mezcla que comprende cis 1233zd (Z-1233zd) y trans 1233zd (E-1233zd), seguido por

separación de dicho cis 1233zd (Z-1233zd) de dicho trans 1233zd (E-1233zd), seguido por

isomerización de dicho cis 1233zd (Z-1233zd) para formar trans 1233zd (E-1233zd) bien en fase líquida en presencia de un catalizador homogéneo seleccionado del grupo que consiste en catalizadores de ácidos de Lewis solubles y catalizadores de ácidos de Bronsted o bien en fase gaseosa en presencia de un catalizador de Cr heterogéneo de alta área superficial, soportado o no soportado o catalizadores de ácidos de Lewis soportados seleccionados de Sb^{V}, Ti^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{VI}, Nb^{V} y Ta^{V}.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde dicho catalizador de ácido de Bronsted se selecciona del grupo que consiste en ácido tríflico, ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico y ácido sulfónico.

16. El procedimiento de la reivindicación 14, en donde dicho catalizador de Cr heterogéneo de alta área superficial comprende un co-catalizador seleccionado del grupo que consiste en Co. Ni. Zn y Mn.

FIG. 1

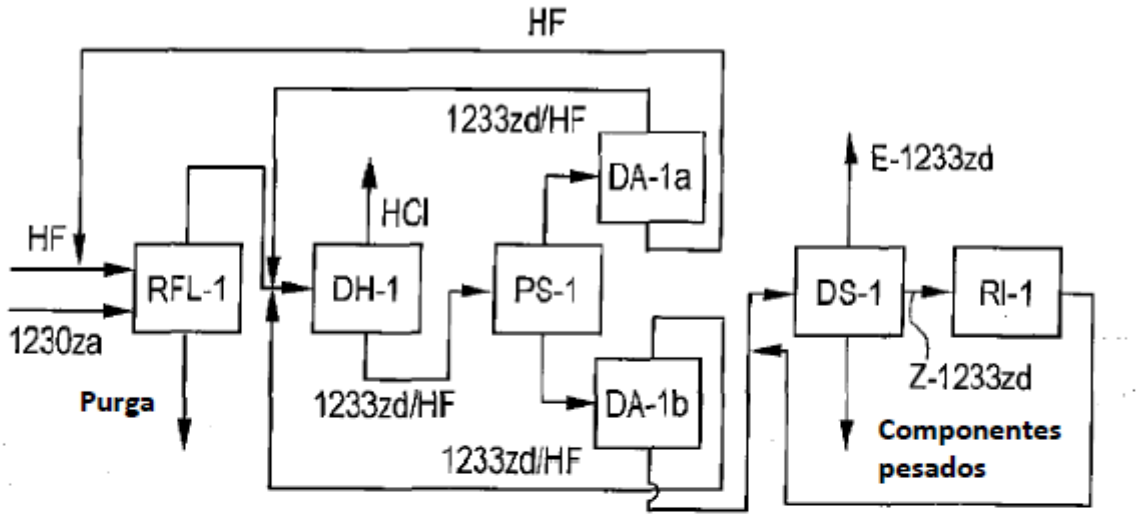
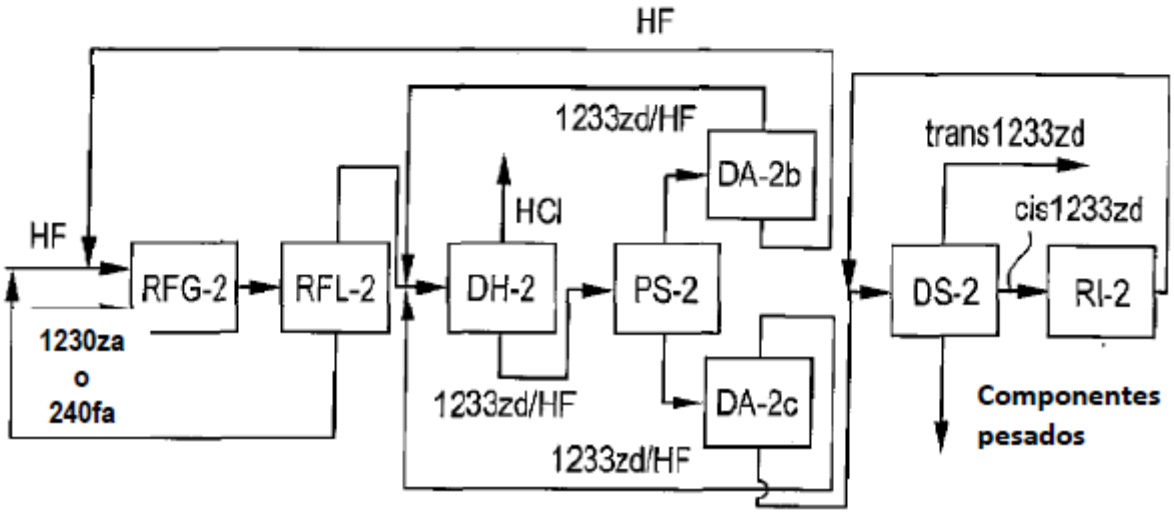

HF
1233zd/HF
DA-1a
E-1233zd
HCl
HF
RFL-1
DH-1
PS-1
DS-1
RI-1
1230za
Purga
1233zd/HF
DA-1b
Z-1233zd
Componentes pesados
1233zd/HF

FIG. 2


HF
1233zd/HF
trans1233zd
DA-2b
HCl
cis1233zd
HF
RFG-2
RFL-2
DH-2
PS-2
DS-2
RI-2
1230za
o
240fa
1233zd/HF
DA-2c
Componentes pesados
1233zd/HF