República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014021670-3 B1

(22) Data do Depósito: 22/02/2013

(45) Data de Concessão: 29/09/2020

(54) Título: MÉTODOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE DE UMA HIDROCLOROFLUOROLEFINA POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA, TRANS-1,1,1-TRIFLUORO-3-CLORO-2-PROPENO (1233ZD(E)) PURIFICADO E PROCESSO DE DESTILAÇÃO

(51) Int.Cl.: C07C 17/386.

(30) Prioridade Unionista: 02/03/2012 US 61/605,883.

(73) Titular(es): ARKEMA INC..

(72) Inventor(es): JOHN A. WISMER.

(86) Pedido PCT: PCT US2013027205 de 22/02/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/130342 de 06/09/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/09/2014

(57) Resumo: PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE DE UMA HIDROCLOROFLUOROLEFINA POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA. A presente invenção refere-se a um método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina (como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E))) que inclui extrair um clorofluorcarbono (como triclorofluorometano (R11)) de uma mistura que compreende a hidroclorofluorolefina e o clorofluorcarbono com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma hidroclorofluorolefina purificada. Esse método de separação fornece a remoção de um contaminante, como R11, de uma hidroclorofluorolefina, como 1232zd(E), que não são separáveis por meio dos métodos de destilação convencionais. O método pode empregar um processo que utiliza duas colunas de destilação, por exemplo, uma primeira coluna de destilação extrativa e uma segunda coluna de recuperação de solvente, que permite a reciclagem do solvente extrativo para a primeira coluna de destilação extrativa.

"MÉTODOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTE DE UMA HIDROCLOROFLUOROLEFINA POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA, TRANS-1,1,1-TRIFLUORO-3-CLORO-2-PROPENO (1233ZD(E)) PURIFICADO E PROCESSO DE DESTILAÇÃO"

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A invenção refere-se a um método de extração e remoção de contaminantes, como triclorofluorometano (R11), de uma mistura que contém uma hidroclorofluorolefina, como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)).

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0002] Os compostos que contêm cloro, como clorofluorcarbonos (CFCs), são considerados prejudiciais à camada de ozônio da Terra. Portanto, foram investigados compostos que não danificam o ambiente, mas também possuem as propriedades necessárias para funcionar como refrigerantes, solventes, agentes de limpeza, agentes de sopro de espuma, propulsores de aerossóis, meios de transferência de calor, dielétricos, agentes de combate a incêndio, esterilizantes e fluidos de trabalho de ciclo de potência. As olefinas fluoradas, especialmente aquelas que contêm um ou mais hidrogênios na molécula (chamadas no presente documento de hidrofluorolefinas (HFOs)), são consideradas para uso em algumas dessas aplicações, como em refrigeração, bem como em processos para produzir fluoropolímeros. Em particular, trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) é um composto de sopro de espuma e refrigerante latente que tem potencial de depleção de ozônio insignificante (ODP) e potencial de aquecimento global baixo (GWP). De fato, o ODP do 1233zd(E) foi medido como 0,00034.

[0003] No entanto, a matéria-prima do 1233zd(E) é geralmente contaminada com tetracloreto de carbono, que é um dos compostos precursores do 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa). Em um reator de fluoração, o tetracloreto de carbono será fluorado em R11. O R11 tem um ponto de ebulição de 23,8 ˚C e o 1233zd(E) tem um ponto de ebulição de 18,5˚C. As tentativas de separar o R11 do 1233zd(E) por destilação foram malsucedidas, indicando a presença de um azeótropo ou quase azeótropo. Um contaminante, como R11, que tem um ODP de 1,0, pode diminuir muito o potencial de depleção de ozônio do composto. Por exemplo, se o 1233zd(E) é contaminado com apenas 1.000 ppm de R11, o ODP do mesmo pode aumentar de 0,00034 a 0,00134. Consequentemente, ainda existe uma necessidade de 1233zd(E) na forma purificada ou não contaminada e um método de separação para produzir o mesmo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0004] Os métodos de acordo com a presente invenção fornecem métodos de destilação extrativa adequados para separar um contaminante de uma hidroclorofluorolefina. Em particular, os métodos e o processo descritos no presente documento permitem que um modo eficaz separe um contaminante de uma mistura que não pode ser separada por destilação convencional. Por exemplo, o 1233zd(E) e o R11 não são separáveis por destilação convencional, mas os métodos de destilação extrativa descritos no presente documento com o uso de um composto clorado podem ser usados para extrair o R11 do 1233zd(E).

[0005] De acordo com uma modalidade da presente invenção, um método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina inclui extrair um clorofluorcarbono

de uma mistura que compreende uma hidroclorofluorolefina e o clorofluorcarbono com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma hidroclorofluorolefina purificada.

[0006] De acordo com outra modalidade da presente invenção, um método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina inclui extrair o triclorofluorometano (R11) de uma mistura que compreende triclorofluorometano (R11) e trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar um trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado.

[0007] De acordo com outra modalidade da presente invenção, um processo de destilação inclui alimentar uma mistura de alimentação que compreende uma hidroclorofluorolefina que compreende um contaminante a uma primeira coluna de destilação extrativa e extrair o contaminante da mistura de alimentação na primeira coluna de destilação extrativa com o uso de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma corrente de topo que compreende uma hidroclorofluorolefina purificada e uma corrente de fundo que compreende o contaminante e o solvente extrativo. Uma segunda etapa pode ser empregada, segundo o qual a corrente de fundo é alimentada a uma segunda coluna de destilação e o contaminante é separado do solvente extrativo na segunda coluna de destilação para formar uma segunda corrente de topo que compreende o contaminante e uma segunda corrente de fundo que compreende o solvente extrativo. Se desejado, a segunda corrente de fundo que

compreende o solvente extrativo pode, então, ser reciclada para a primeira coluna de destilação para ser usada na primeira coluna de destilação, isto é, o processo de destilação extrativa.

[0008] De acordo com outra modalidade da presente invenção, um processo de destilação inclui alimentar uma mistura de alimentação que compreende triclorofluorometano (R11) e trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) a uma primeira coluna de destilação extrativa e extrair triclorofluorometano (R11) da mistura de alimentação na primeira coluna de destilação extrativa com o uso de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma corrente de topo que compreende um trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado e uma corrente de fundo que compreende o triclorofluorometano (R11) e o solvente extrativo. Opcionalmente, a corrente de fundo pode ser alimentada a uma segunda coluna de destilação e o triclorofluorometano (R11) pode ser separado a partir do solvente extrativo na segunda coluna de destilação para formar uma segunda corrente de topo que compreende o triclorofluorometano (R11) e uma segunda corrente de fundo que compreende o solvente extrativo. O solvente extrativo pode ser reciclado conforme necessário na primeira coluna de destilação extrativa.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0009] A invenção pode ser entendida adicionalmente em referência a um desenho no qual a Figura 1 descreve um fluxograma de um processo de destilação extrativa de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0010] Os aspectos da presente invenção incluem métodos e processos para destilação de hidroclorofluorolefinas, como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) e remoção de contaminantes, como triclorofluorometano (R11), dos mesmos.

[0011] De acordo com uma modalidade da presente invenção, um método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina inclui extrair um clorofluorcarbono (como triclorofluorometano (R11)) de uma mistura que compreende uma hidroclorofluorolefina (como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E))) e o clorofluorcarbono (por exemplo, R11) com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma hidroclorofluorolefina purificada (por exemplo, 122zd(E) purificado).

[0012] Conforme usado no presente documento, o HCC designa os hidroclorocarbonos, o CFC designa os clorofluorcarbonos e o HCFO designa as hidroclorofluorolefinas. Cada espécie pode ser discutida de modo permutável em relação a sua fórmula química, nome químico, nome comum abreviado, etc. Por exemplo, o trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno pode ser projetado como 1233zd(E). Além disso, alguns compostos podem ser descritos em relação as suas designações da ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers). A tabela 1 fornece uma lista representativa.

1,1,1,3,3-pentacloropropano	$C_3H_3Cl_5$	HCC-240fa	240fa
Triclorofluorometano	CCl_3F	CFC-11	R11
Trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (também conhecido como trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno)	$C_3H_2ClF_3$	HCFO-1233zd(E)	1233zd(E) ou E-1233zd

Tabela 1

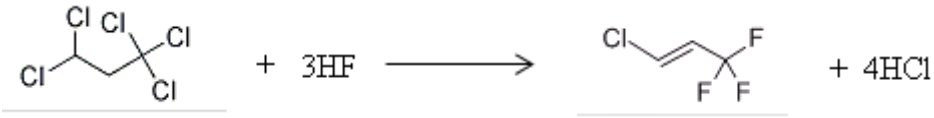
[0013] Cada composto descrito no presente documento, a menos que especificado de outro modo, inclui seus isômeros e estereoisômeros diferentes, que incluem todos os isômeros de configuração individual, estereoisômeros individuais e qualquer combinação dos mesmos em qualquer razão.

[0014] A presente invenção inclui um método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina. As hidroclorofluorolefinas, como 1233zd(E), são frequentemente combinadas por reagentes ou intermediários formados durante sua produção. Por exemplo, a produção do 1233zd(E) usa tipicamente o 1,1,1,3,3 pentacloropropano (240fa) como uma matéria-prima. O 240fa é geralmente contaminado com tetracloreto de carbono, que é um dos compostos precursores do 240fa. Em um reator de fluoração, o tetracloreto de carbono será fluorado em R11. Conforme discutido acima, um contaminante, como R11, que tem um ODP de 1,0, pode aumentar muito o potencial de depleção de ozônio do composto. Por exemplo, se o 1233zd(E) foi contaminado com simplesmente

1000 ppm de R11, seu ODP poderia aumentar de 0,00034 a 0,00134. Consequentemente, é desejável separar e remover o contaminante da hidroclorofluorolefina, por exemplo, para produzir o 1233zd(E) na forma purificada ou não contaminada e aprimorar e diminuir seu potencial de depleção de ozônio. Consequentemente, o contaminante pode incluir quaisquer compostos ou compostos precursores que permanecem na hidroclorofluorolefina. Em uma modalidade particular em que o 1233zd(E) é a hidroclorofluorolefina, o contaminante pode compreender pelo menos um dentre tetracloreto de carbono e triclorofluorometano (R11).

[0015] O método pode incluir a extração de um clorofluorcarbono (um contaminante como triclorofluorometano (R11)) de uma mistura que compreende uma hidroclorofluorolefina (como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E))) e o clorofluorcarbono (por exemplo, R11). A mistura pode ser obtida a partir de qualquer fonte adequada. Por exemplo, a hidroclorofluorolefina pode ser obtido diretamente após a síntese e a hidroclorofluorolefina pode ser sintetizado por quaisquer métodos adequados e técnicas conhecidas por aqueles de habilidade comum na técnica.

[0016] Por exemplo, o 1233zd(E) pode ser obtido a partir de uma reação de fluoração. Em uma modalidade, o 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) e/ou 1,1,3,3-tetraclororopropeno (1230za) é fluorado para formar o trans 1233zd (1233zd(E)) e/ou cis 1233zd (1233zd(Z)). Por exemplo, a reação em que o 240fa é fluorado em 1233zd(E) pode ser descrita conforme a seguir:



[0017] Se necessário, o 1233zd(E) pode ser separado do 1233zd(Z) com o uso de quaisquer técnicas conhecidas àqueles de habilidade comum na técnica. A reação de fluoração pode ser de fase líquida ou gasosa e pode ser catalisada ou não catalisada. Os catalisadores de fluoração adequados podem ser selecionados por aqueles de habilidade comum na técnica, como $TiCl_4$, TiF_4, $SnCl_4$, SnF_4, SbF_5, $SbCl_5$, SbF_xCl_y (x+y=5) ou similares.

[0018] As reações descritas no presente documento podem ser conduzidas em qualquer reator ou recipiente de reação adequado. O recipiente ou reator pode ser de qualquer tipo, formato e tamanho adequados. Por exemplo, o reator pode ser um reator de leito de catalisador fluido ou fixado, um reator tubular, etc. As reações podem ser realizadas em lotes, de modo contínuo ou qualquer combinação desses. A reações podem ser realizadas com o uso de uma larga variedade de parâmetros de processo e condições de processo prontamente determináveis àqueles de habilidade comum na técnica com base nas técnicas fornecidas no presente documento.

[0019] As condições de operação e tempos de permanência dos reagentes no reator devem ser suficientes para que as reações ocorram com um rendimento aceitável (que inclui eficiência e seletividade de conversão), que podem ser determinadas como uma função das condições de operação adotadas. A pressão de reação pode ser subatmosférica, atmosférica ou superatmosférica. Se um catalisador é usado durante a reação e o catalisador desativa ao longo do tempo, o mesmo pode ser substituído ou regenerado com o uso de

quaisquer técnicas conhecidas na técnica.

[0020] O contaminante (por exemplo, tetracloreto de carbono e/ou triclorofluorometano (R11)) pode ser extraído com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma hidroclorofluorolefina purificada (por exemplo, 1233zd(E) purificado). A hidroclorofluorolefina pura, purificada ou não contaminada contém menos contaminante do que a alimentação que compreende a hidroclorofluorolefina. Por exemplo, o 1233zd(E) purificado pode compreender até 30% menos, até 50% menos, até 75% menos ou até 100% menos do que a quantidade de contaminante presente no estoque de alimentação. Preferencialmente, nenhum ou somente quantidades insignificantes do(s) contaminante(s) permanecem e um produto de hidroclorofluorolefina pura resulta (por exemplo, o 1233zd(E) purificado compreende cerca de 500 ppm ou menos, preferencialmente 300 ppm ou menos, mais preferencialmente 200 ppm ou menos, mais preferencialmente 100 ppm ou menos do clorofluorcarbono).

[0021] Conforme usado no presente documento, a "destilação extrativa" inclui uma operação de processo (por exemplo, vapor-líquido ou líquido-líquido) que usa um terceiro componente ou solvente de separação, para efetuar uma separação química. O agente extrativo cria ou realça a diferença de volatilidade entre os componentes a serem separados e não forma um azeótropo com os outros componentes na mistura. Isso permite uma nova mistura de três partes a serem separadas pela destilação normal. O original componente com a maior volatilidade é filtrado como o produto de topo ou destilado (por exemplo, 1233zd(E)). O produto de

fundo consiste em uma mistura do solvente extrativo e do outro componente (por exemplo, solvente extrativo mais R11), que pode ser facilmente separado novamente devido ao fato de que o solvente não forma um azeótropo com o contaminante (por exemplo, R11). O produto de fundo pode ser separado por quaisquer métodos adequados conhecidos na técnica (por exemplo, a separação pode ser completa por destilação, separação de membrana, absorção e similares).

[0022] Conforme usado no presente documento, o "agente extrativo", "solvente de separação" ou "solvente extrativo" pode ser usado de modo permutável para definir um solvente que é relativamente não volátil, tem um ponto de ebulição alto e é miscível com a hidroclorofluorolefina contaminada, mas não forma uma mistura azeotrópica. O solvente extrativo compreende um composto clorado. Por exemplo, o solvente extrativo pode compreender um organocloreto, hidrocarboneto clorado ou cloroalcano. Em particular, o solvente extrativo pode compreender um composto orgânico que contém pelo menos um átomo de cloro ligado de modo covalente. Preferencialmente, o solvente extrativo compreende um organocloreto que compreende pelo menos três átomos de cloro (por exemplo, três ou quatro átomos de cloro). O solvente extrativo pode, por exemplo, compreender um ou dois átomos de carbono. Em que o solvente extrativo contém dois ou mais átomos de carbono, o solvente pode ser saturado ou insaturado. Em uma modalidade, o solvente extrativo não contém quaisquer elementos diferentes do carbono, cloro, e, opcionalmente, hidrogênio. Em uma modalidade exemplificativa, o solvente extrativo compreende um organocloreto selecionado a partir do grupo que consiste

em tricloroetileno (C_2HCl_3) (TCE), tetracloreto de carbono ou tetraclorometano (CCl_4), clorofórmio ($CHCl_3$), clorofórmio de metila ou 1,1,1-tricloroetano (CH_3CCl_3) e misturas dos mesmos.

[0023] O solvente extrativo pode ser selecionado com base no ponto de ebulição do solvente relativo ao ponto de ebulição do contaminante. Por exemplo, o R11 tem um ponto de ebulição de 23,8˚C. Em uma modalidade, o solvente pode ser selecionado para ter um ponto de ebulição significantemente maior do que do R11, mas não tão maior de modo que o mesmo não possa ser destilado sob uma pressão positiva. Consequentemente, os solventes extrativos adequados podem ter um ponto de ebulição normal de cerca de 60˚C ou maior. Por exemplo, o ponto de ebulição normal pode estar entre cerca de 60˚C e cerca de 100˚C ou entre cerca de 60˚C e cerca de 90˚C. Os pontos de ebulição normais dos solventes adequados incluem tricloroetileno (nbp=88˚C), tetracloreto de carbono (nbp=76,8˚C), clorofórmio (nbp= 61,2˚C) e clorofórmio de metila (74,1˚C), por exemplo.

[0024] A quantidade de solvente extrativo deve ser adequada para permitir uma destilação extrativa eficaz e eficiente. A quantidade de solvente extrativo pode ser selecionada por aquele de habilidade comum na técnica com base na quantidade de hidroclorofluorolefina presente no estoque de alimentação. Por exemplo, a quantidade de solvente extrativo pode ser baseada em uma razão de peso do solvente extrativo para o estoque de alimentação da hidroclorofluorolefina. Em uma modalidade da invenção, uma razão de peso do solvente extrativo/1233zd(E) é cerca de 0,1 a 10, preferencialmente cerca de 1 a 8, mais

preferencialmente cerca de 1 a 5, mais preferencialmente cerca de 1 a 3.

[0025] A destilação extrativa pode ser realizada sob quaisquer condições adequadas (por exemplo, temperaturas e pressões) com o uso de equipamento adequado (por exemplo, uma coluna de destilação) conhecido àquele de habilidade comum na técnica. Por exemplo, a destilação extrativa pode ser realizada sob pressão e temperatura padrões. Alternativamente, a destilação extrativa pode ser realizada sob um vácuo ou pressão positiva com o uso de temperaturas que variam de cerca de 26˚C a cerca de 120˚C. A destilação extrativa pode ser realizada em lote, de modo contínuo ou qualquer combinação desses. A coluna de destilação pode conter bandejas e/ou pode ser empacotada (por exemplo, com um material de empacotamento inerte como contas de vidro ou peças de metal, como anéis de Raschig) ou não empacotada. O empacotamento pode ser aleatório ou estruturado. Por exemplo, o empacotamento estruturado pode incluir folhas de metal ondulado ou filamentos de metal de malha. O empacotamento pode ser posicionado ao longo da coluna inteira, abaixo do ponto de alimentação, ou sobre uma outra área ao longo de do comprimento da coluna, por exemplo.

[0026] De acordo com uma modalidade da presente invenção, um método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina que inclui extrair triclorofluorometano (R11) de uma mistura que compreende o triclorofluorometano (R11) e trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar um trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-

propeno (1233zd(E) purificado).

[0027] De acordo com outra modalidade da presente invenção, um processo de destilação inclui alimentar uma mistura de alimentação que compreende uma hidroclorofluorolefina que compreende um contaminante a uma primeira coluna de destilação e extrair o contaminante de mistura de alimentação na primeira coluna de destilação com o uso de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma corrente de topo que compreende uma hidroclorofluorolefina purificada e uma corrente de fundo que compreende o contaminante e o solvente extrativo.

[0028] Uma modalidade descrita na Figura 1 mostra uma primeira coluna C101, que combina uma alimentação (corrente 1) com o solvente suficiente (corrente 2 e corrente de reciclagem opcional 6) para fornecer um hospedeiro para o R11. A corrente de alimentação 1 pode compreender uma mistura que compreende a hidroclorofluorolefina e o contaminante (por exemplo, 1233zd(E) e R11). Conforme observado acima, uma razão de peso adequada do solvente extrativo para a alimentação de 1233zd(E) pode ser selecionada (por exemplo, cerca de 0,1 a 10) para ser alimentada à coluna de destilação. O 1233zd(E) puro (corrente 3) é o topo da primeira coluna C101, ao passo que o solvente extrativo que contém R11 é o fundo (corrente 4).

[0029] O estoque de alimentação e solvente extrativo pode ser introduzido em qualquer ponto adequado na coluna de destilação em qualquer forma adequada (por exemplo, fase líquida ou gasosa). Por exemplo, tanto a matéria-prima quanto o solvente extrativo podem ser introduzidos no centro da coluna de destilação ou em algum outro ponto ao longo do

comprimento da coluna.

[0030] Subsequente ao processo de destilação extrativa, um ou mais (por exemplo, uma série) processos de destilação ou separação podem ser empregados. Por exemplo, a corrente de fundo da primeira coluna de destilação pode ser alimentada a uma segunda coluna de destilação e o contaminante pode ser separado do solvente extrativo na segunda coluna de destilação para formar uma segunda corrente de topo que compreende o contaminante e uma segunda corrente de fundo que compreende o solvente extrativo. A segunda corrente de topo também pode incluir quantidades substanciais da alimentação para a segunda coluna de destilação (por exemplo, que permanece a hidroclorofluorolefina e solvente). Por exemplo, a segunda corrente de topo pode conter mais alimentação do que o contaminante enquanto continua a funcionar de modo eficaz para a extração do contaminante durante a destilação.

[0031] Assim, em uma modalidade, a destilação extrativa inclui duas colunas de destilação em série (uma primeira destilação extrativa e uma segunda destilação normal). O 1233zd(E) é alimentado na corrente 1. O solvente também pode ser incluído na corrente 1 ou alimentado como sua própria corrente 2, normalmente em um ponto de alimentação acima da corrente 1. A modalidade descrita na Figura 1 mostra a corrente de fundo (corrente 4) da primeira coluna de destilação extrativa C101 que se torna a alimentação para a segunda coluna de recuperação de solvente C102. A segunda coluna C102 retira o R11 como um topo (corrente 5, que também contém alimentação para a segunda coluna de recuperação de solvente C102) e recupera o solvente

extrativo regenerado (corrente 6). Opcionalmente, o solvente extrativo da segunda corrente de fundo 6 é reciclado para a primeira coluna de destilação C101 para ser usado no processo de destilação extrativa no mesmo.

[0032] Prevê-se ainda que as destilações ou separações adicionais podem ser empregadas conforme necessário para chegar na pureza desejada a cada umas das correntes de produto/perda. Por exemplo, cada uma das correntes de topo pode ser destilada/separada adicionalmente para remover qualquer contaminante residual, hidroclorofluorolefina ou solvente extrativo e/ou a corrente de fundo pode ser destilada/separada adicionalmente para aprimorar a pureza do solvente extrativo, se necessário.

[0033] De acordo com uma modalidade da invenção, um processo de destilação inclui:

[0034] (a) alimentar uma mistura de alimentação que compreende triclorofluorometano (R11) e trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) a uma primeira coluna de destilação;

[0035] (b) extrair o triclorofluorometano (R11) da mistura de alimentação na primeira coluna de destilação com o uso de um solvente extrativo que compreende um composto clorado para formar uma corrente de topo que compreende um trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado e uma corrente de fundo que compreende o triclorofluorometano (R11) e o solvente extrativo;

[0036] (c) alimentar a corrente de fundo a uma segunda coluna de destilação e

[0037] (d) separar o triclorofluorometano (R11) do solvente extrativo na segunda coluna de destilação para

formar uma segunda corrente de topo que compreende o triclorofluorometano (R11) e uma segunda corrente de fundo que compreende o solvente extrativo.

[0038] Os métodos e processos descritos no presente documento fornecem a destilação extrativa adequada para separar um contaminante, como R11, de uma hidroclorofluorolefina, como 1233zd(E), que não pode ser facilmente separada por técnicas de destilação convencional. Assim, uma hidroclorofluorolefina purificada, como 1233zd(E), pode ser obtida e usada com um potencial reduzido de depleção de ozônio e potencial baixo de aquecimento global para aplicações como um refrigerante, composto de sopro de espuma, ou similares.

EXEMPLOS

Exemplo Comparativo 1

[0039] Uma amostra de 1233zd(E) foi alimentada ao centro de uma coluna de destilação. Abaixo do ponto de alimentação estava o enchimento do tipo Goodloe de 2,44 m (8 pés) de 7,62 cm (3 polegadas) de diâmetro. Uma seção idêntica de enchimento é estendida por 2,44 m (8 pés) acima do ponto de alimentação. A coluna foi tampada por um condensador de refluxo parcial de 0,65 m^2 (7 pés quadrados). A taxa de alimentação para a coluna foi de 14,51 kg/h (32 libras por hora) e a taxa de refluxo foi de 54,43 kg/h (120 libras por hora). A taxa de destilado (topo) foi de 13,61 kg/h (30 libras por hora) e a taxa de fundo foi de 0,91 kg/h (2 libras por hora). A pressão de destilação foi de 0,38 MPa (55 psig). A análise seguinte foi obtida para as respectivas correntes:

Tabela 1					
		Alimentação	Topo	Fundo	
----------% em peso-------					
1233zd(E)		99,8720	99,7758	99,8765	
R11		0,0785	0,0721	0,0831	
Outro		0,0495	0,1521	0,0404	

[0040] O exemplo na tabela 1 mostra uma redução de 8,9% no teor de R11 em uma recuperação de 1233zd(E) de 93,75%.

Exemplo 2

[0041] O equipamento descrito acima no Exemplo Comparativo 1 foi usado para assumir uma destilação extrativa com o uso do tricloroetileno (TCE) como um solvente extrativo. A corrente de alimentação de 1233zd(E) (Corrente 1) foi alimentada a uma taxa de 9,07 kg/h (20 libras por hora), a corrente de alimentação de TCE (Corrente 2) foi alimentada a uma taxa de 13,61 kg/h (30 libras por hora), a taxa de corrente de destilado de topo (Corrente 3) foi de 8,16 kg/h (18 libras por hora) e a taxa de fluxo de corrente de fundo (Corrente 4) foi de 14,51 kg/h (32 libras por hora). A taxa de refluxo foi de 45,36 kg/h (100 libras por hora) e a pressão de coluna foi de 0,25 MPa (36 psig). No tempo, as amostras foram tiradas para análise, a temperatura de refervedor foi de 114,6° C e o topo da coluna abaixo do condensador foi de 53° C. A capacidade volumétrica do refervedor foi cerca de 18,14 kg (40 libras) do TCE de líquido, o que tornou um estado estável difícil de ser alcançado em um tempo de funcionamento razoável. A razão de

peso do solvente de extração para o 1233zd(E) foi de 1,5 a 1. O ponto de alimentação de 1233zd foi ao centro da coluna através de um permutador de calor aquecido de corrente. O solvente TCE foi alimentado à temperatura ambiente para um ponto de meio caminho entre o topo de coluna e centro de coluna. A razão de refluxo da coluna foi de 5,55 com base no destilado. As amostras foram tomadas 2,5 horas após a carga inicial para a coluna. Existiu uma redução de 49% no teor de R11 em uma recuperação de 90% de 1233zd(E). A tabela 2 resume os resultados. O saldo de material mostra que somente 95% do 1233zd(E) e 80% do R11 alimentado no sistema foi responsável pelo efluente. Isso significa que o sistema ainda não tinha alcançado as condições de estado estável. Apesar de tudo, os dados mostram a intensificação do R11 em relação ao 1233zd no fundo (de 0,22% em alimentação a 1,38% com base no F1233zd) e a remoção do R11 do topo por destilação extrativa.

Tabela 2

	1233zd	TCE	Topo	Fundo
	Alimentação	Alimentação	1233ZD	
----------% em peso----------				
TCE	0,00000	99,4	0,0000	95,6836
F1233zd	99,6660		99,7876	3,4132
R11	0,2215		0,1131	0,0472
Outro	0,1125	0,6	0,0993	0,8560

REIVINDICAÇÕES

1. Método para remoção de um contaminante de uma hidroclorofluorolefina **caracterizado** pelo fato de que compreende:

extrair um clorofluorcarbono de uma mistura que compreende uma hidroclorofluorolefina e o clorofluorcarbono com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um organoclorado selecionado do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, clorofórmio, clorofórmio de metila e misturas dos mesmos, para formar uma hidroclorofluorolefina purificada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o organoclorado é compreendido de pelo menos três átomos de cloro.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o solvente extrativo tem um ponto de ebulição normal entre 60˚C e 100˚C.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a hidroclorofluorolefina compreende trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)).

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que a hidroclorofluorolefina purificada é o trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado que compreende 500 ppm ou menos do clorofluorcarbono.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o contaminante compreende pelo menos um dentre tetracloreto de carbono e triclorofluorometano (R11).

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

extrair triclorofluorometano (R11) de uma mistura que compreende o triclorofluorometano (R11) e trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) com o uso de destilação extrativa na presença de um solvente extrativo que compreende um organoclorado selecionado do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, clorofórmio, clorofórmio de metila e misturas dos mesmos para formar um trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o organoclorado é constituído de três ou quatro átomos de cloro.

9. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o organoclorado é constituído de 1 ou 2 átomos de carbono.

10. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o solvente extrativo tem um ponto de ebulição normal de 60˚C ou mais.

11. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que uma razão de peso do solvente extrativo para o 1233zd(E) é 0,1 a 10.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que a razão de peso do solvente extrativo para o 1233zd(E) é 1 a 3.

13. Trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado **caracterizado** pelo fato de que é obtido de acordo com o método, conforme definido na reivindicação 7.

14. Processo de destilação **caracterizado** pelo fato de que compreende:

alimentar uma mistura de alimentação que compreende uma hidroclorofluorolefina que compreende um contaminante a uma primeira coluna de destilação; e

extrair o contaminante da mistura de alimentação na primeira coluna de destilação com o uso de um solvente extrativo que compreende um organoclorado selecionado do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, clorofórmio, clorofórmio de metila e misturas dos mesmos, para formar uma corrente de topo que compreende uma hidroclorofluorolefina purificada e uma corrente de fundo que compreende o contaminante e o solvente extrativo.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que compreende adicionalmente:

alimentar a corrente de fundo a uma segunda coluna de destilação; e

separar o contaminante do solvente extrativo na segunda coluna de destilação para formar uma segunda corrente de topo que compreende o contaminante e uma segunda corrente de fundo que compreende o solvente extrativo.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que o contaminante compreende pelo menos um dentre tetracloreto de carbono e triclorofluorometano (R11).

17. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que a hidroclorofluorolefina compreende trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)).

18. Processo, de acordo com a reivindicação 15,

caracterizado pelo fato de que o solvente extrativo da segunda corrente de fundo é reciclado para a primeira coluna de destilação.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que compreende:

alimentar uma mistura de alimentação que compreende triclorofluorometano (R11) e trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) a uma primeira coluna de destilação;

extrair o triclorofluorometano (R11) da mistura de alimentação na primeira coluna de destilação com o uso de um solvente extrativo que compreende um organoclorado selecionado do grupo consistindo em tetracloreto de carbono, clorofórmio, clorofórmio de metila e misturas dos mesmos, para formar uma corrente de topo que compreende um trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado e uma corrente de fundo que compreende o triclorofluorometano (R11) e o solvente extrativo;

alimentar a corrente de fundo a uma segunda coluna de destilação; e

separar o triclorofluorometano (R11) do solvente extrativo na segunda coluna de destilação para formar uma segunda corrente de topo que compreende o triclorofluorometano (R11) e uma segunda corrente de fundo que compreende o solvente extrativo.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado** pelo fato de que o solvente extrativo da segunda corrente de fundo é reciclado para a primeira coluna de destilação.

Fig 1

