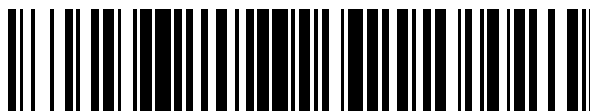


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 546**

51 Int. Cl.:

C07C 17/10 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)
B01J 27/135 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/358 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
B01J 23/26 (2006.01)
B01J 37/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2011** **PCT/US2011/024483**
87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011** **WO11103035**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2011** **E 11745076 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018** **EP 2536675**

54 Título: **Proceso integrado y métodos de producción de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno**

30 Prioridad:

02.02.2011 US 201113019823
02.09.2010 US 379633 P
18.02.2010 US 305803 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TUNG, HSUEH S.;
JOHNSON, ROBERT;
POKROVSKI, KONSTANTIN y
MERKEL, DANIEL C.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 660 546 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 y métodos de producción de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a métodos de producción de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los productos químicos basados en clorofluorocarburos (CFC) han sido ampliamente usados en la industria en una variedad de aplicaciones diferentes que incluyen como refrigerantes, propulsores de aerosol, agentes de expansión y disolventes, entre otros. Se sospecha que ciertos CFC, sin embargo, destruyen la capa de ozono de la tierra. Por consiguiente, se han introducido sustitutos más respetuosos con el medioambiente como sustituciones de CFC. Un ejemplo de un sustituto tal es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). El HFC-245fa es reconocido por tener propiedades físicas favorables para ciertas aplicaciones industriales, tales como agentes de expansión de espumas y disolventes, y, por tanto, se considera que es un buen sustituto de los CFC previamente usados para estas aplicaciones. Desafortunadamente, se cree ahora que el uso de ciertos hidrofluorocarburos, que incluyen HFC-245fa, en aplicaciones industriales contribuye al calentamiento global. Como resultado, están ahora siendo buscados sustitutos más respetuosos con el medioambiente de hidrofluorocarburos.

El compuesto 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, también conocido como HCFO-1233zd o simplemente 1233zd, es un candidato frecuente para sustituir el HFC-245fa en algunas aplicaciones, que incluyen agentes de expansión y disolventes. 1233zd tiene un isómero Z y un isómero E. Debido a las diferencias en las propiedades físicas entre estos dos diaestereoisómeros, pueden ser adecuados 1233zd(E) puro, 1233zd(Z) puro, o ciertas mezclas de los dos isómeros, para aplicaciones particulares como refrigerantes, propulsores, agentes de expansión, disolventes, o para otros usos.

Se conocen procesos de síntesis de 1233zd. El documento WO 97/24307, por ejemplo, desvela un proceso de preparación de 1233zd mediante la reacción en fase gaseosa de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con fluoruro de hidrógeno (HF). Este proceso, sin embargo, produce rendimientos relativamente bajos de 1233zd. La patente de EE.UU. N.º 6.844.475 describe una reacción en fase líquida de HCC-240fa con HF para producir 1233zd con rendimientos más altos. Se afirmó que un intervalo preferido de temperatura para esta reacción era aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, siendo ejemplos específicos demostrados a 90 °C (que produce un rendimiento de 1233zd de aproximadamente el 80 % en peso) y 120 °C (que produce un rendimiento de 1233zd de más del 90 % en peso). El rendimiento de 1233zd a la temperatura más baja no es particularmente bueno. El rendimiento a la temperatura más alta es bueno, pero los solicitantes han encontrado que operar el proceso a esta temperatura y por encima produce cantidades elevadas del isómero Z. El documento WO 2010/059496 también describe un proceso de preparación de 1233zd.

Sin embargo, sigue existiendo una necesidad de un proceso de producción selectiva de 1233zd(E) con altos rendimientos. La presente solicitud satisface esa necesidad, entre otras.

35 SUMARIO DE LA INVENCION

Los solicitantes han encontrado inesperadamente que un producto de reacción de 1233zd que tiene la mayor parte de isómero E se forma manteniendo cuidadosamente la temperatura de una reacción en fase líquida catalítica entre HF y uno o una combinación de HCC-240fa, 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno. La temperatura se mantiene a 85 °C a 120 °C. Los solicitantes también han descubierto que el rendimiento de isómero E mejora adicionalmente pasando el producto en fase líquida a través de una columna de arrastre a medida que abandona el reactor para someter a reflujo los reactantes sin reaccionar de nuevo al reactor, particularmente, aunque no exclusivamente, cuando la columna de separación es operada para lograr una temperatura de separación promedio de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 40 °C por debajo de la temperatura de reacción correspondiente.

La eficiencia del proceso general se logra integrando otras operaciones unitarias para separar y recircular los reactantes no reaccionados y/o isómeros no deseables de 1233zd, y también para separar y eliminar subproductos. Así, en ciertas realizaciones preferidas, el proceso se refiere a un proceso integrado para producir 1233zd(E) con altos rendimientos.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método o proceso de producción de un clorofluoroalqueno que comprende: (a) proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende fluoruro de hidrógeno, 1,1,1,3,3-pentacloropropano (o una mezcla de hidrohalocarburos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno), y un catalizador de cloruro de metal fluorado, en el que dicho fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,3,3-pentacloropropano (o la mezcla de hidrocarburos) están presentes en una relación molar superior a aproximadamente 3:1 y en el que dicho catalizador de cloruro de metal fluorado está seleccionado del grupo que consiste en TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , FeCl_3 o AlCl_3 parcialmente o completamente fluorados; y (b) hacer reaccionar dicho fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,3,3-pentacloropropano (o la mezcla de hidrocarburos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno) en presencia de dicho catalizador en

una fase líquida y a una temperatura de reacción de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 120 °C para producir una corriente de productos de reacción que comprende (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno sin reaccionar, catalizador ocluido, (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y, opcionalmente, producto de partida de hidrohalocarburo sin reaccionar (por ejemplo 1,1,1,3,3-pentacloropropano, y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano), en el que dicha corriente de producto tiene una relación de peso de (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con respecto a (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno superior a 1; y

(c) poner en contacto dicha corriente de productos de reacción con una columna de separación equipada con un intercambiador de calor para producir (i) una primera corriente de productos en bruto que comprende la mayor parte de dicho cloruro de hidrógeno, la mayor parte de dicho (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, opcionalmente la mayor parte de dicho (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno sin reaccionar, en el que dicha porción es una cantidad suficiente para formar un azeótropo con uno o más de dicho (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno y dicho (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y (ii) un componente de reflujo que comprende la mayor parte de dicho catalizador ocluido, fluoruro de hidrógeno sin reaccionar, productos intermedios parcialmente fluorados, y sin reaccionar uno o más hidrocarburos; y (d) devolver dicho componente de reflujo a dicha mezcla de reacción.

En realizaciones adicionales, el método o proceso incluye además una o más de las siguientes etapas: (e) separar reactantes sin reaccionar, que incluyen 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin reaccionar, y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano, mediante destilación y recircular estos reactantes sin reaccionar de nuevo al reactor; (f) eliminar al menos una porción de subproducto de ácido clorhídrico; (g) separar y recircular HF sin reaccionar en una corriente de productos en bruto mediante una adsorción de ácido sulfúrico o una separación de fases; y (h) isomerización de subproductos de 1233zd(Z) para formar 1233zd(E).

Las etapas anteriores pueden proporcionarse como un sistema integrado para producir una hidrofluoroolefina que comprende (a) una o más corrientes de alimentación que comprenden de forma acumulada fluoruro de hidrógeno y 1,1,1,3,3-pentacloropropano (o una mezcla de hidrohalocarburos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano); (b) un reactor en fase líquida cargado con un catalizador de fluoración en fase líquida y mantenido a una primera temperatura de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 120 °C, en el que dicho reactor en fase líquida está conectado de forma fluida a dicha una o más corrientes de alimentación; (c) un sistema de separación que comprende una columna de separación que tiene una temperatura promedio mantenida a una segunda temperatura de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 40 °C por debajo de dicha primera temperatura, una corriente de reflujo conectada de forma fluida a dicha columna de separación, y una primera corriente de productos en bruto conectada de forma fluida a dicha columna de separación, en el que dicha corriente de reflujo está conectada de forma fluida a dicho reactor en fase líquida; (d) un sistema de eliminación de cloruro de hidrógeno que comprende una primera columna de destilación, una corriente de subproducto de cloruro de hidrógeno conectada de forma fluida a dicha primera columna de destilación, y una segunda corriente de productos en bruto conectada de forma fluida a dicha primera columna de destilación, en el que dicha primera columna de destilación está conectada de forma fluida a dicha columna de separación; (e) un sistema de recuperación de fluoruro de hidrógeno que comprende un sistema de absorción y recirculación de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, una segunda corriente de recirculación que comprende fluoruro de hidrógeno conectada de forma fluida a dicho sistema de absorción y recirculación de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, una tercera corriente de producto que comprende (E) y (Z) 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno conectada de forma fluida a dicho sistema de absorción y recirculación de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases, en el que dicho sistema de absorción y recirculación de ácido sulfúrico o un recipiente de separación de fases está conectado de forma fluida a dicha segunda corriente de productos en bruto; y (f) un sistema de purificación de 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende una segunda columna de destilación conectada de forma fluida a dicha tercera corriente de producto; una corriente de producto final que comprende (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno conectada de forma fluida a dicha segunda columna de destilación; una segunda corriente de subproducto conectada de forma fluida a dicha columna de destilación, un reactor de isomerización conectado de forma fluida a dicha segunda corriente de subproducto; una corriente de recirculación de productos conectada de forma fluida a dicho reactor de isomerización y dicha segunda columna de destilación.

Realizaciones adicionales y ventajas para la presente invención serán rápidamente evidentes para un experto en la materia basándose en la divulgación proporcionada a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIG. 1 muestra una representación esquemática de una síntesis en fase líquida integrada de 1233zd (E) según una realización preferida de la invención;

la FIG. 2 muestra una representación esquemática de una síntesis en fase líquida integrada de 1233zd(E) según otra realización preferida de la invención;

la FIG. 3 muestra una representación esquemática de una síntesis en fase líquida integrada de 1233zd(E) según otra realización preferida de la invención; y

la FIG. 4 muestra una representación esquemática de una síntesis en fase líquida integrada de 1233zd(E) según otra realización más preferida de la invención.

La FIG. 5 de referencia es un diagrama esquemático de un ejemplo de un sistema en fase vapor que produce (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

5 La FIG. 6 de referencia es otro diagrama esquemático de otro sistema en fase vapor que produce (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

La FIG. 7 de referencia es un diagrama esquemático adicional de un sistema en fase vapor adicional que produce (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

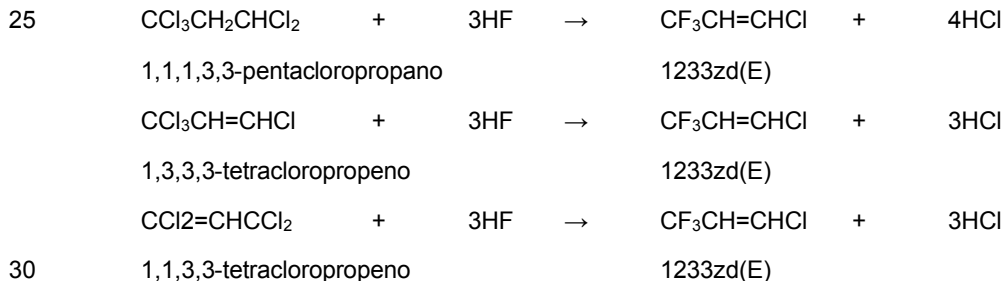
10 La FIG. 8 de referencia es otro diagrama esquemático más de otro sistema en fase vapor más que produce (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

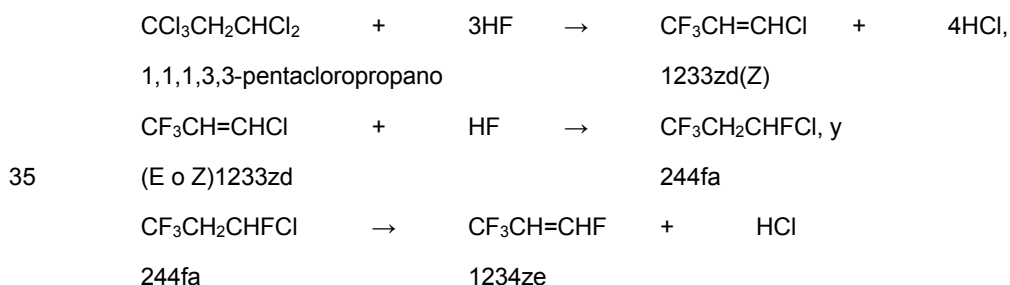
En ciertas realizaciones, la presente invención se refiere a métodos y proceso para producir continuamente y económicamente (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno mediante un proceso en fase líquida completamente integrado. Se describe a continuación un proceso completamente integrado representativo de preparación de (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno. Se describe un proceso en fase vapor completamente integrado para referencia.

Reacción en fase líquida

20 La química de reacción para el proceso en fase líquida implica una reacción de una sola etapa de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (o una mezcla de hidrohalocarburos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno) con HF anhidro en un reactor catalizado en fase líquida para producir principalmente (E)-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd(E)) más HCl como subproducto. Preferentemente, la reacción se mantiene en condiciones (temperatura, presión, tiempo de residencia) para aumentar la relación relativa de isómeros (E) a (Z) de 1233zd, mientras que también se minimiza la reacción de HF con el 1233zd(E) resultante que conduciría a la formación de HFC-244fa, que a su vez puede reaccionar adicionalmente para producir HFO-1234ze. Por consiguiente, las reacciones deseadas implican:



Reacciones no deseadas, que se evitan preferentemente, incluyen:



40 En ciertas realizaciones, el proceso de fabricación para la reacción en fase líquida comprende seis operaciones unitarias principales: (1) preparación de catalizador (preferentemente tetracloruro de titanio), (2) reacción de fluoración (modo continuo o semi-discontinuo) usando HF con eliminación simultánea de HCl subproducto y el producto 1233zd(E), (3) separación y purificación de HCl subproducto, (4) separación del exceso de HF de nuevo a (2), (5) purificación del producto final, 1233zd(E), y (6) isomerización del subproducto 1233zd(Z) a 1233zd(E) para maximizar el rendimiento del proceso. Las posiciones relativas de estas operaciones se muestran en las FIG. 1-4.

Operación unitaria uno: Preparación de catalizador

45 En un aspecto, la reacción de fluoración descrita en el presente documento usa un catalizador en fase líquida de concentración apropiada para lograr la reacción deseada preferencialmente. Un catalizador de fluoración usado es

tetracloruro de titanio (líquido en condiciones ambiente) que ha sido parcialmente o totalmente fluorado por la acción de HF anhidro. Este catalizador logra inesperadamente el grado deseado de conversión sin formar una cantidad significativa de subproductos volátiles no deseados (aunque la formación de una cantidad moderada de HCl es inevitable). La fluoración del catalizador se realiza añadiendo una cantidad especificada de HF y el catalizador de fluoración a un recipiente de reacción equipado con un agitador a una temperatura en el intervalo de 0 - 120 °C. Opcionalmente, la fluoración del catalizador puede realizarse combinando HF, catalizador de fluoración y mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno en el reactor, siempre que la temperatura del reactor esté por debajo de la temperatura de inicio de la reacción de fluoración de la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno (< 85 °C) por consideraciones de seguridad. El orden de adición del catalizador de fluoración, HF, y/o la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno al reactor no es importante, pero se prefiere primero la adición de HF. Se producirá la fluoración parcial o completa del catalizador tras la adición y se generará subproducto de HCl aumentando la presión dentro del recipiente de reacción que entonces se controlada a la presión de reacción deseada. Catalizadores de fluoración adicionales que pueden usarse incluyen SnCl₄, TaCl₅, SbCl₃, FeCl₃ y AlCl₃ que han sido parcialmente o totalmente fluorados por la acción de HF anhidro. Preferentemente, el reactor se construye a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy, o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica.

Operación unitaria dos: Reacción de fluoración y reactor y columna de separación

La disposición y operación del reactor y columna de separación es particularmente importante en lograr un alto rendimiento de 1233zd(E). En una realización preferida, la reacción se realiza en un reactor con agitación de temperatura controlada que contiene el catalizador de fluoración líquido. Una o más alimentaciones que comprenden fluoruro de hidrógeno y la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno entran en el reactor donde se ponen en contacto entre sí y el catalizador en una fase líquida. La reacción resultante produce un producto en fase gaseosa que comprende 1233zd(E), además de diversos otros subproductos que incluyen HCl y posiblemente 1233zd(Z). El producto en fase gaseosa abandona el reactor en fase líquida y entra en una columna de destilación integrada (que opera en modo de separación) que permite que el producto deseado salga (junto con el HCl subproducto, trazas de extractos orgánicos ligeros [principalmente 1234ze(E+Z)], y fluoruro de hidrógeno anhidro (AHF) suficiente para formar los azeótropos), mientras que retiene la mayor parte del HF, más extractos orgánicos fluorados por defecto y dimerizados, más el catalizador de fluoración ocluido en la corriente de gas. Una vez el catalizador ha sido preparado, la reacción puede iniciarse inmediatamente tras calentar a la temperatura de reacción deseada. El flujo de HF necesario para la preparación de catalizador puede ser reanudada, y puede empezarse inmediatamente la adición de la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno para producir la reacción continua. Alternativamente, puede añadirse una gran cantidad de la misma mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno de una vez como una carga discontinua, y entonces puede añadirse HF gradualmente al reactor (una operación semi-discontinua). Alternativamente, puede añadirse una gran cantidad de HF de una vez como carga discontinua, y entonces la misma mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno puede añadirse gradualmente al reactor (una operación semi-discontinua). Son deseables control de temperatura apropiado del refrigerante y acción de reflujo suficiente para que la operación óptima de la columna de separación sea eficaz. Condiciones de operación generales que los presentes inventores han encontrado que funcionan bien para la reacción y separación son: Presión de operación de 0,6-1,0 MPa manométricos (80-140 psig) mantenidos por una válvula de control en el flujo de salida de la columna separadora; temperatura del reactor de 85-120 °C, principalmente suministrada por flujo de vapor en la camisa del reactor; aplicación de refrigeración con salmuera a -40 °C - 25 °C al intercambiador de calor encima de la columna separadora para inducir reflujo; temperatura en la porción central del separador aproximadamente 10-40 °C por debajo de aquella en el reactor; entrada de calor adicional supercalentando la alimentación de vapor de HF con vapor de alta presión a 120-150 °C; tasa de alimentación de HF para mantener las condiciones del reactor y separador, normalmente 0,2-0,9 kg por hora (0,5 a 2,0 libras por hora) en aparatos de este tamaño.

Se ha descubierto que mantener la reacción en las condiciones de operación, particularmente un intervalo de temperatura de 85 - 120 °C, más preferentemente 90 - 110 °C, y lo más preferentemente 95 - 100 °C, produce un desplazamiento inesperado en el mecanismo de reacción que produce una alta relación de 1233zd(E) en comparación con 1233zd(Z).

Operación unitaria tres: Eliminación de HCl

El HCl formado continuamente durante la reacción se elimina del reactor debido a su naturaleza volátil, y circula a través de la columna de destilación unida sin condensación. El material puede entonces purificarse y recogerse para venta (o más purificación) usando una columna de destilación de HCl de baja temperatura. Se aísla HCl de alta pureza y puede absorberse en agua desionizada como HCl concentrado para venta.

Operación unitaria cuatro: Separación y recirculación del exceso de HF de nuevo a la Operación unitaria dos

La corriente de cola de la columna de eliminación de HCl (operación unitaria tres) contiene una mezcla de productos en bruto de 1233zd(E) y se alimenta HF (en algunas realizaciones aproximadamente el 30 % en peso) a un extractor de sulfúrico o un separador de fases para la eliminación de HF de esta mezcla. El HF es o bien disuelto en el ácido sulfúrico o se separa la fase de la mezcla orgánica. Para realizaciones que utilizan un sistema de adsorción de ácido sulfúrico, el HF se desorbe entonces de la mezcla de ácido sulfúrico/HF por destilación por separación y se recircula de nuevo al reactor. Para realizaciones que utilizan un separador de fases, el HF se separa de la fase y se recircula de nuevo al reactor. La mezcla orgánica o bien de la cabeza del extractor de ácido sulfúrico o bien de la capa inferior del separador de fases puede requerir tratamiento (lavado químico o adsorción) para eliminar trazas de HF antes de alimentarse a la siguiente unidad operación.

10 Operación unitaria cinco: Purificación del producto final

La purificación del producto final comprende preferentemente dos columnas de destilación que operan continuamente. La 1ª columna se usa para eliminar los componentes finales ligeros de 1233zd(E) y la 2ª columna se usa para eliminar los componentes más pesados, principalmente el 1233zd(Z), que se alimenta a un reactor de isomerización, se recoge para uso adicional u opcionalmente se recircula de nuevo al reactor (es decir, operación unitaria dos). En ciertas realizaciones, se desea tener una purga de subproductos pesados de esta corriente.

Operación unitaria seis: Isomerización del subproducto 1233zd(Z) a 1233zd(E)

Para maximizar el rendimiento de 1233zd(E) en este proceso, el subproducto 1233zd(Z) formado en la reacción y que sale de la cola de la 2ª columna se alimenta como vapor a un reactor que contiene un catalizador de isomerización, preferentemente óxido de cromo fluorado. Aquí, el subproducto se convierte en el producto deseado. La corriente de salida del reactor de isomerización se recircula entonces a la operación unitaria cuatro para la purificación.

En ciertas realizaciones preferidas, esta etapa implica controlar la temperatura de una superficie calentada a más de 50 °C - 350 °C. La superficie calentada se pone en contacto con la corriente que contiene el subproducto 1233zd(Z). La corriente de alimentación se pone en contacto con la superficie calentada durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una porción de 1233zd(Z) en 1233zd(E) para producir una corriente de producto rica en 1233zd(E).

En algunas realizaciones, la superficie calentada incluye el interior de un recipiente de reactor. Además, o alternativamente, la superficie calentada puede incluir una superficie externa de un material de relleno, por ejemplo un material de relleno que está relleno en un recipiente de reacción. En algunas realizaciones, el recipiente de reactor es un recipiente de reactor discontinuo que puede cargarse con la corriente de alimentación. En algunas de tales realizaciones, la corriente de alimentación puede ser sellada en el reactor discontinuo y, después de pasar tiempo suficiente para isomerizar la cantidad deseada de 1233zd(Z), el recipiente de reactor puede abrirse para sacar la corriente de producto. En otras realizaciones, el recipiente de reactor es un recipiente de reactor de tipo continuo, por ejemplo un recipiente de reactor con una primera abertura y una segunda abertura y una vía de fluido entre la primera y segunda aberturas. La corriente de alimentación se alimenta al recipiente de reactor mediante la primera abertura y pasa a través del recipiente de reactor a una tasa suficiente para isomerizar la cantidad deseada de 1233zd(Z). La corriente de producto deseada sale de la segunda abertura. En un ejemplo, el recipiente de reactor es un recipiente de reactor alargado (por ejemplo, un tubo de MONEL™) con la primera abertura en un primer extremo y la segunda abertura en un segundo extremo.

En algunas realizaciones, el recipiente de reactor puede estar parcialmente o completamente relleno de material de relleno, por ejemplo con un relleno de acero inoxidable. En algunas realizaciones, el área superficial relativamente grande del material de relleno puede facilitar la reacción de conversión del isómero (Z) en (E). Estructuras de soporte que soportan el material de relleno también pueden estar dispuestas en o sobre el recipiente de reactor. Por ejemplo, el material de relleno puede ser soportado por una malla u otra estructura que está dispuesta debajo, alrededor, y/o dentro del material de relleno. La estructura de soporte puede comprender el mismo material que el material de relleno (por ejemplo, acero inoxidable), níquel, o cualquier otro material adecuado.

Los materiales de relleno también pueden comprender uno o más materiales de catalizador. Ejemplos de catalizadores adecuados para la isomerización de 1233zd son óxidos metálicos, óxidos metálicos halogenados, haluros metálicos de ácidos de Lewis, metales de valencia cero, además de combinaciones de estos catalizadores. Ejemplos específicos de catalizadores adecuados son AlF_3 , Cr_2O_3 , Cr_2O_3 fluorado, óxido de circonio y versiones halogenadas de los mismos, o un óxido de aluminio y versiones halogenadas de los mismos. Además, los catalizadores pueden activarse antes de uso. Ejemplos de procedimientos de activación para varios catalizadores adecuados pueden encontrarse en la publicación de EE.UU. N.º 2008-0103342.

Volviendo a las figuras, la FIG. 1 muestra la síntesis de 1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase líquida que tiene un sistema de recuperación de ácido sulfúrico-HF. Aquí, el reactor en fase líquida R1 se carga primero con una cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro que está en un exceso estequiométrico de la cantidad necesaria para fluorar totalmente un catalizador de fluoración de catalizador de cloruro metálico, por ejemplo si se usa TiCl_4 se añade una relación molar > 4:1 de HF con respecto al catalizador. Esto va seguido de la adición de un

catalizador de fluoración solo o en combinación del grupo que comprende TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , FeCl_3 o AlCl_3 para preparar el catalizador. El TiCl_4 es el más preferido. La preparación de catalizador se hace mientras que el reactor está a 0-120 °C. Se genera HCl durante la preparación de catalizador y puede ser ventilado fuera de la parte superior de la columna separadora de catalizador CS-1 para controlar la presión del reactor a o por debajo de la presión de operación prevista del reactor. Preferentemente, el reactor se construye a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y el catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy, o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica. Entonces se añade HF adicional y mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno hasta que se logra buena agitación.

La mezcla de reacción se calienta entonces a aproximadamente 85 °C, donde se inicia la reacción de fluoración entre HCC-240fa y HF. Las alimentaciones continuas de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno y HF (en un exceso estequiométrico) se alimentan simultáneamente al calentador HX-1 y entonces en un reactor en fase líquida R-1. Opcionalmente, la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno se alimenta directamente al reactor R-1 y no a través del calentador HX-1. La presión de operación de 0,4-1,1 MPa manométricos, 0,6-1,0 MPa manométricos (60-160 psig, preferentemente 80-140 psig) se mantiene por una válvula de control en el flujo de salida de la columna separadora de catalizador CS-1 y la temperatura del reactor se mantiene en el intervalo de 85 - 120 °C, principalmente suministrada por flujo de vapor en la camisa del reactor. Una columna separadora de catalizador CS-1 está conectada al reactor, R-1, y cumple la función de hacer bajar y devolver el catalizador ocluido, algo de HF, productos intermedios parcialmente fluorados, y algo de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno sin reaccionar de nuevo al reactor para reacción adicional.

La corriente que sale de la parte superior del separador de catalizador CS-1 que comprende principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), HF y HCl (con algunos componentes minoritarios que incluyen productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, subproductos fluorados en exceso y dímeros de 1233zd) entra entonces en la columna de HCl D-1. Una corriente que comprende principalmente 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 puede ser vendido para sacar beneficio. Las corrientes de las colas de la columna de HCl que consisten principalmente en 1233zd(E), 1233zd(Z) y HF se alimentan entonces a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF empieza con la corriente de 1233zd/HF en bruto que se vaporiza en el intercambiador de calor HX-2 y se alimenta a la columna de absorción HF A-1. Aquí, una corriente de líquido del 50 - 80 % de H_2SO_4 se pone en contacto con la corriente de 1233zd/HF gaseosa y absorbe la mayoría del HF. La corriente que sale de la cola de A-1 comprende HF/ H_2SO_4 / H_2O y se alimenta al intercambiador de calor HX-3 donde se calienta a una temperatura suficiente para evaporar la mayoría del HF junto con pequeñas cantidades de H_2O y H_2SO_4 . Esta corriente se alimenta a la columna de destilación de recuperación de HF D-2. El líquido que queda después del HF se evapora en HX-3 que consiste principalmente en H_2SO_4 y el H_2O (con 0 - 2 % de HF) se enfría en HX-4 y se recicla de nuevo a la columna de absorción de HF A-1. La corriente de colas de la columna de recuperación de HF, D-2, que comprende principalmente H_2SO_4 y H_2O se recicla de nuevo al intercambiador de calor HX-3. El HF anhidro se recupera de la cabeza de la columna de recuperación de HF, D-2, y se recicla de nuevo al reactor R-1 mediante el vaporizador HX-1. La corriente que sale de la cabeza de la columna de absorción de HF A-1 que comprende principalmente 1233zd(E) y 1233zd(Z) (HF traza) se envía hacia adelante a un sistema de pulido A-2 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor A-2 es enviado a la primera de las dos columnas de purificación, D-3. Una corriente que sale de la cabeza de la columna D-3 consiste principalmente en subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de 1233zd(E). La corriente que sale de la cola de la columna de componentes ligeros D-3 que consiste principalmente en 1233zd(E) y 1233zd(Z) y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de productos D-4. 1233zd(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna a almacenamiento de producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en 1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de HCFO-1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador HX-5 y luego al reactor de isomerización R-2 donde el subproducto 1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que abandona R-2 se recicla entonces a la columna de destilación de componentes ligeros D-3 para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra en R-2 es inestable, puede descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale de R-2 puede reciclarse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido A-2 para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-4, puede reciclarse de nuevo al reactor en fase líquida R-1. En cualquiera de estas opciones se requerirá una corriente de purga de componentes pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-4, para prevenir la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos.

Con referencia a la FIG. 2, se muestra la síntesis de 1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase líquida que tiene recuperación de ácido sulfúrico-HF y columna de recirculación opcional después del reactor. Aquí, el reactor en fase líquida R1 se carga primero con una cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro que está en un

exceso estequiométrico de la cantidad necesaria para fluorar totalmente un catalizador de fluoración de catalizador de cloruro metálico, por ejemplo si se usa TiCl_4 se añade una relación molar $> 4:1$ de HF con respecto al catalizador. Esto va seguido de la adición de un catalizador de fluoración solo o en combinación del grupo que comprende TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , FeCl_3 , o AlCl_3 para preparar el catalizador. TiCl_4 es el más preferido. La preparación de catalizador se hace mientras que el reactor está a $0-120^\circ\text{C}$. Se genera HCl durante la preparación de catalizador y puede ser ventilado de la parte superior de la columna separadora de catalizador CS-1 para controlar la presión del reactor a o por debajo de la presión de operación prevista del reactor. Preferentemente, el reactor se construye a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy, o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica. Entonces se añade HF adicional y mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano hasta que se logra buena agitación.

La mezcla de reacción se calienta entonces a aproximadamente 85°C donde se inicia la reacción de fluoración entre la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano y HF. Las alimentaciones continuas de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano y HF (en un exceso estequiométrico) se alimentan simultáneamente al calentador HX-1 y luego a un reactor en fase líquida R-1. Opcionalmente, la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano se alimenta directamente al reactor R-1 y no mediante el calentador HX-1. Se mantiene la presión de operación de $0,4-1,1$ MPa manométricos, $0,6-1,0$ MPa manométricos ($60-160$ psig, preferentemente $80-140$ psig) por una válvula de control en el flujo de salida de la columna separadora de catalizador CS-1 y la temperatura del reactor se mantiene en el intervalo de $85-120^\circ\text{C}$ principalmente suministrada por flujo de vapor en la camisa del reactor. Se conecta una columna separadora de catalizador CS-1 al reactor, R-1, y cumple la función de hacer bajar y devolver catalizador ocluido, algo de HF, productos intermedios parcialmente fluorados, y algo de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,3,3-tetracloropropano o 1,3,3,3-tetracloropropano sin reaccionar de nuevo al reactor para reacción adicional.

La corriente que sale de la cabeza del separador de catalizador CS-1 que comprende principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), HF y HCl (con algunos componentes minoritarios que incluyen productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso y dímeros de 1233zd), entra entonces en la columna de recirculación D-1 donde una corriente que comprende principalmente 1,1,1,3,3-pentacloropropano, y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano sin reaccionar, productos intermedios parcialmente fluorados, dímeros de 1233zd, y la mayoría del HF sale de la cola de la columna de recirculación y se recircula de nuevo al reactor en fase líquida R-1 mediante el vaporizador HX-1. Una corriente que comprende principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), HF y HCl sale de la parte superior de la columna de recirculación y entra en la columna de HCl D-2. Una corriente que comprende principalmente 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 puede ser vendido para sacar beneficio. La corriente de las colas de la columna de HCl que consiste principalmente en 1233zd(E), 1233zd(Z) y HF se alimentan entonces a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF empieza con la corriente de 1233zd/HF en bruto que se vaporiza en el intercambiador de calor HX-2 y se alimenta a la columna de absorción de HF A-1. Aquí, una corriente de líquido del $50-80\%$ de H_2SO_4 se pone en contacto con la corriente de 1233zd/HF gaseosa y absorbe la mayoría del HF. La corriente que sale de la cola de A-1 comprende HF/ H_2SO_4 / H_2O y se alimenta al intercambiador de calor HX-3 donde se calienta a una temperatura suficiente para evaporar la mayoría del HF junto con pequeñas cantidades de H_2O y H_2SO_4 . Esta corriente se alimenta a la columna de destilación de recuperación de HF D-2. El líquido que queda después del HF se evapora en HX-3 que consiste principalmente en H_2SO_4 y el H_2O (con $0-2\%$ de HF) se enfría en HX-4 y se recircula de nuevo a la columna de absorción de HF A-1. La corriente de las colas de la columna de recuperación de HF, D-3, que comprende principalmente H_2SO_4 y H_2O se recircula de nuevo al intercambiador de calor HX-3. Se recupera HF anhidro de la parte superior de la columna de recuperación de HF, D-3, y se recircula de nuevo al reactor R-1 mediante el vaporizador HX-1. La corriente que sale de la cabeza de la columna de absorción de HF A-1 que comprende principalmente 1233zd(E) y 1233zd(Z) (HF traza) se envía hacia adelante a un sistema de pulido A-2 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor A-2 es enviado a la primera de las dos columnas de purificación, D-4. Una corriente que sale de la cabeza de la columna D-4 consiste principalmente en subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de 1233zd(E). La corriente que sale de la cola de la columna de componentes ligeros D-4 que consiste principalmente en 1233zd(E) y 1233zd(Z) y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de productos D-5. 1233zd(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna a almacenamiento de producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en 1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de 1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador HX-5 y entonces al reactor de isomerización R-2 donde el subproducto 1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que abandona R-2 se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros D-4 para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra en R-2 es inestable, puede descomponer y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale del R-2 puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido A-2 para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la

cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-5, puede recircularse de nuevo al reactor en fase líquida R-1. En cualquiera de estas opciones se requerirá una corriente de purga de componentes pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-5, para prevenir la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos.

Con referencia a la FIG. 3, se muestra la síntesis de 1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase líquida que tiene un sistema de recuperación de HF de separación de fases. Aquí, el reactor en fase líquida R1 se carga primero con una cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro que está en un exceso estequiométrico de la cantidad necesaria para fluorar totalmente un catalizador de fluoración de catalizador de cloruro metálico. Por ejemplo si se usa TiCl_4 se añade una relación molar $> 4:1$ de HF con respecto a catalizador. Esto va seguido de la adición de un catalizador de fluoración solo o en combinación del grupo que comprende TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , FeCl_3 o AlCl_3 para preparar el catalizador. TiCl_4 es el más preferido. La preparación de catalizador se hace mientras que el reactor está a 0-120 °C. Se genera HCl durante preparación de catalizador y puede ser ventilado de la parte superior de la columna separadora de catalizador CS-1 para controlar la presión del reactor a o por debajo de la presión de operación prevista del reactor. Preferentemente el reactor se construye a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy, o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica. Entonces se añade HF adicional y mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano hasta que se logra buena agitación.

La mezcla de reacción se calienta entonces a aproximadamente 85 °C donde se inicia la reacción de fluoración entre la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano y HF. Se alimentan simultáneamente alimentaciones continuas de mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano y HF (en un exceso estequiométrico) al calentador HX-1 y luego a un reactor en fase líquida R-1. Opcionalmente, la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano se alimenta directamente al reactor R-1 y no mediante el calentador HX-1. La presión de operación de 50,4-1,1 MPa manométricos, 0,6-1,0 MPa manométricos (60-160 psig, preferentemente 80 -140 psig) se mantiene por una válvula de control en el flujo de salida de la columna separadora de catalizador CS-1 y la temperatura del reactor se mantiene en el intervalo de 85 - 120 °C principalmente suministrada por flujo de vapor en la camisa del reactor. Una columna separadora de catalizador CS-1 está conectada al reactor, R-1, y cumple la función de hacer bajar y devolver catalizador ocluido, algo de HF, productos intermedios parcialmente fluorados, y algo 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano de sin reaccionar de nuevo al reactor para reacción adicional.

La corriente que sale de la cabeza del separador de catalizador CS-1 que comprende principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), HF y HCl (con algunos componentes minoritarios que incluyen productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso y dímeros de 1233zd), entra entonces en la columna de HCl D-1. Una corriente que comprende principalmente 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 puede ser vendido para sacar beneficio. La corriente de las colas de la columna de HCl que consiste principalmente en 1233zd(E), 1233zd(Z) y HF se alimenta entonces a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF empieza con la corriente de 1233zd/HF que se alimenta al intercambiador de calor HX-2 donde es previamente refrigerada a temperaturas $< 0^\circ\text{C}$ y entonces entra en el recipiente de separación de fases PS-1. Aquí, la temperatura de la corriente se mantiene o se refrigera adicionalmente a $-40 - -5^\circ\text{C}$. La capa superior rica en HF ($< 10\%$ de 1233zd) se recircula de nuevo al reactor en fase líquida R-1. La capa inferior rica en componentes orgánicos que contiene principalmente 1233zd ($< 4\%$ de HF) se envía al vaporizador HX-3 y luego avanza a un sistema de pulido A-1 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor A-1 es enviado a la primera de las dos columnas de purificación, D-2. Una corriente que sale de la cabeza de la columna D-2 consiste principalmente en subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de 1233zd(E). La corriente que sale de la cola de la columna de componentes ligeros D-2 que consiste principalmente en 1233zd(E) y 1233zd(Z) y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de productos D-3. 1233zd(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna a almacenamiento de producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en 1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de 1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador HX-4 y luego al reactor de isomerización R-2 donde el subproducto 1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que abandona R-2 se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros D-2 para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra en R-2 es inestable, puede descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale de R-2 puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido A-1 para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-3, puede recircularse de nuevo al reactor en fase líquida R-1. En cualquiera de estas opciones, se requerirá una corriente de purga de componentes pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos,

D-3, para prevenir la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos.

Con referencia a la FIG. 4, se muestra la síntesis de 1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase líquida que tiene un sistema de recuperación de HF de separación de fases y columna de recirculación opcional después del reactor. El reactor en fase líquida R1 se carga primero con una cantidad de fluoruro de hidrógeno anhidro que está en un exceso estequiométrico de la cantidad necesaria para fluorar totalmente un catalizador de fluoración de catalizador de cloruro metálico. Por ejemplo si se usa TiCl_4 se añade una relación molar $> 4:1$ de HF con respecto a catalizador. Esto va seguido de la adición de un catalizador de fluoración solo o en combinación del grupo que comprende TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , FeCl_3 , o AlCl_3 para preparar el catalizador. TiCl_4 es el más preferido. La preparación de catalizador se hace mientras que el reactor está a 0-120 °C. Se genera HCl durante la preparación de catalizador y puede ser ventilado de la parte superior de la columna separadora de catalizador CS-1 para controlar la presión del reactor a o por debajo de la presión de operación prevista del reactor. Preferentemente el reactor se construye a partir de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy, o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración en fase líquida son muy conocidos en la técnica. Entonces se añade HF adicional y mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano hasta que se logra buena agitación.

La mezcla de reacción se calienta entonces a aproximadamente 85 °C donde se inicia la reacción de fluoración entre la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano y HF. Se alimentan simultáneamente alimentaciones continuas de la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano y HF (en un exceso estequiométrico) al calentador HX-1 y luego a un reactor en fase líquida R-1. Opcionalmente, la mezcla de 1,1,1,3,3-pentacloropropano o 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano se alimenta directamente al reactor R-1 y no mediante el calentador HX-1. La presión de operación de 0,4-1,1 MPa manométricos, 0,6-1,0 MPa manométricos (60-160 psig, preferentemente 80 -140 psig) se mantiene por una válvula de control en el flujo de salida de la columna separadora de catalizador CS-1 y la temperatura del reactor se mantiene en el intervalo de 85 - 120 °C principalmente suministrada por flujo de vapor en la camisa del reactor. Una columna separadora de catalizador CS-1 está conectada al reactor, R-1, y cumple la función de hacer bajar y devolver catalizador ocluido, algo de HF, productos intermedios parcialmente fluorados, y algo de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano sin reaccionar de nuevo al reactor para reacción adicional.

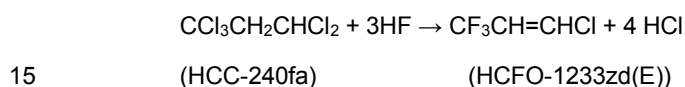
La corriente que sale de la cabeza del separador de catalizador CS-1 que comprende principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), HF y HCl (con algunos componentes minoritarios que incluyen productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso y dímeros de 1233zd) entra entonces en la columna de recirculación D-1 donde una corriente que comprende principalmente 1,1,1,3,3-pentacloropropano y/o 1,1,3,3-tetracloropropano y/o 1,3,3,3-tetracloropropano sin reaccionar, productos intermedios parcialmente fluorados, dímeros de 1233zd, y la mayoría del HF sale de la cola de la columna de recirculación y se recircula de nuevo al reactor en fase líquida R-1 mediante el vaporizador HX-1. Una corriente que comprende principalmente 1233zd(E), 1233zd(Z), HF y HCl sale de la parte superior de la columna de recirculación y entra en la columna de HCl D-2. Una corriente que comprende principalmente 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 puede ser vendido para sacar beneficio. La corriente de las colas de la columna de HCl que consiste principalmente en 1233zd(E), 1233zd(Z) y HF se alimenta entonces a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF empieza con la corriente de 1233zd/HF que se alimenta al intercambiador de calor HX-2 donde previamente se refrigera a temperaturas < 0 °C y entonces entra en el recipiente de separación de fases PS-1. Aquí la temperatura de la corriente se mantiene o se refrigera adicionalmente a $-40 - 0$ °C. La capa superior rica en HF (< 10 % de 1233zd) se recircula de nuevo al reactor en fase líquida R-1. La capa inferior rica en componentes orgánicos que contiene principalmente 1233zd (< 4 % de HF) se envía al vaporizador HX-3 y luego avanza a un sistema de pulido A-1 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor A-1 es enviado a la primera de las dos columnas de purificación, D-3. Una corriente que sale de la cabeza de la columna D-3 consiste principalmente en subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de 1233zd(E). La corriente que sale de la cola de la columna de componentes ligeros D-3 que consiste principalmente en 1233zd(E) y 1233zd(Z) y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de productos D-4. 1233zd(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna a almacenamiento de producto. Las colas de la columna de producto consisten principalmente en 1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de 1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador HX-4 y entonces al reactor de isomerización R-2 donde el subproducto 1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que abandona R-2 se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros D-3 para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra en R-2 es inestable, puede descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale de R-2 puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido A-1 para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-4, puede recircularse de nuevo al

reactor en fase líquida R-1. En cualquiera de estas opciones se requerirá una corriente de purga de componentes pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos, D-4, para prevenir la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos.

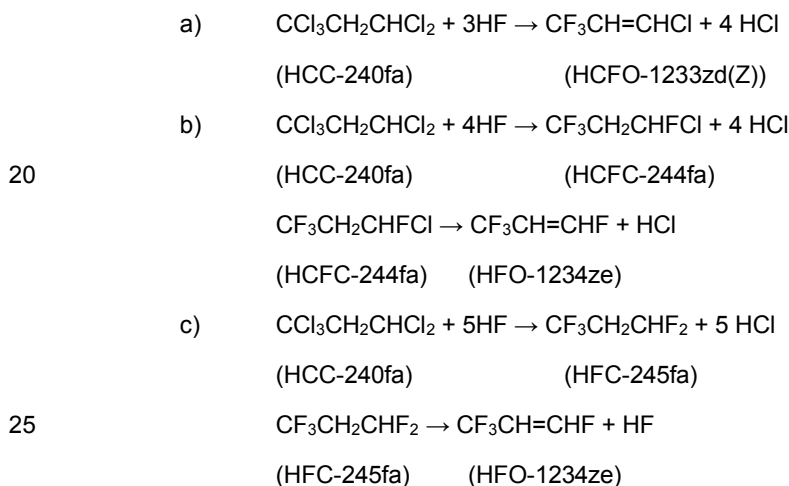
5 Reacción en fase vapor

La química de reacción para el proceso en fase vapor implica una reacción de una sola etapa de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) con HF anhidro en un reactor en fase vapor para producir una mezcla de HCFO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno) y HCl. Preferentemente, aunque no exclusivamente, la reacción se mantiene en condiciones (por ejemplo, temperatura, presión, tiempo de residencia, etc.) para aumentar la relación relativa de isómeros (E) con respecto a (Z) de HCFO-1233zd. La presente reacción también minimiza la reacción no deseable de HF con el HCFO-1233zd(E) resultante, que produce HCF-244fa y/o HCF-245fa, cualquiera de los dos avanza a la formación de HFO-1234ze (como se ilustra a continuación).

Por consiguiente, en una realización, la reacción deseada de la presente invención se ilustra del siguiente modo:



En una segunda realización, las reacciones no deseadas de la presente invención se ilustran del siguiente modo:



En ciertas realizaciones, el proceso de fabricación comprende cinco operaciones unitarias principales: (1) reacción de fluoración en modo continuo usando HF, (2) separación y purificación de al menos el subproducto HCl, (3) separación de HF en exceso de nuevo a (1), (4) producción/purificación de producto final, HCFO-1233zd(E) con recirculación opcional de componentes de alto punto de ebullición de nuevo a (1), y (5) isomerización del subproducto HCFO-1233zd(Z) a 1233zd(E). Esto maximiza el rendimiento del proceso. Las posiciones relativas de estas operaciones se muestran en las FIGS. 5 - 8, y se tratan en mayor detalle a continuación.

Operación unitaria uno: Fluoración catalítica de 1,1,1,3,3-pentacloropropano

La reacción de fluoración descrita en el presente documento usa un catalizador en fase vapor de concentración suficiente y condiciones de reacción para lograr el producto de reacción deseado, es decir, HCFO-1233zd(E)

El catalizador de fluoración puede incluir cualquier catalizador de fluoración en fase vapor que se conoce en la técnica. Catalizadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos, hidróxidos, haluros, oxihaluros de cromo, aluminio, cobalto, manganeso, níquel y hierro, sales inorgánicas de los mismos y sus mezclas, que pueden estar soportados o en masa. El catalizador de fluoración en fase vapor también puede incluir combinaciones de catalizadores conocidos, tales como, pero no se limitan a, Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{carbono}$, $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$, $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$ y mezclas de los mismos. Catalizadores de fluoración adicionales que pueden usarse incluyen, pero también no se limitan a, FeCl_3/C , SnCl_4/C , TaCl_5/C , SbCl_3/C , AlCl_3/C y AlF_3/C . Soportes para los haluros metálicos enumerados también pueden ser alúmina o alúmina fluorada. Cualquiera de los catalizadores anteriores, además de otros catalizadores no enumerados, puede estar parcialmente o totalmente fluorado por HF anhidro.

En ciertas realizaciones, el catalizador de fluoración puede incluir óxidos de cromo (III), tales como óxido de cromo cristalino u óxido de cromo amorfo. Aunque no se limite a éstos, el óxido de cromo amorfo (Cr_2O_3) es el catalizador en fase vapor más preferido. Es un material comercialmente disponible en una variedad de tamaños de partícula y puede seleccionarse para potenciar su eficacia. En ciertas realizaciones, se proporciona tener una pureza de al

menos el 98 %. El catalizador de fluoración se proporciona en cualquier cantidad suficiente para conducir la reacción, pero también puede presentarse en exceso.

Esta reacción puede realizarse en un reactor en fase vapor conocido en la técnica. Preferentemente, aunque no exclusivamente, el reactor se construye de materiales que son resistentes a los efectos corrosivos del HF y catalizador, tales como Hastelloy-C, Inconel, Monel, Incalloy, o recipientes de acero revestidos de fluoropolímero. Tales reactores de fluoración en fase vapor son muy conocidos en la técnica.

Es deseable el control apropiado de la temperatura y presión de la reacción para la conversión óptima. En ciertas realizaciones no limitantes, la temperatura de reacción debe ser aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y la presión de reacción debe ser aproximadamente 0 a aproximadamente 1,1 MPa manométricos (aproximadamente 0 a aproximadamente 160 psig) de presión. En realizaciones adicionales, la temperatura de reacción debe ser entre aproximadamente 250 y 400 °C y la presión de reacción debe ser aproximadamente 0 a aproximadamente 0,97 MPa manométricos (aproximadamente 0 a aproximadamente 140 psig) de presión. En incluso realizaciones adicionales, la temperatura de reacción debe estar entre aproximadamente 275 y 375 °C y la presión de reacción debe ser aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,90 MPa manométricos (aproximadamente 2 a aproximadamente 130 psig) de presión. Se ha descubierto sorprendentemente que el mantenimiento de la reacción en estas condiciones de operación produce un desplazamiento inesperado en el mecanismo de reacción que produce una alta relación de HCFO-1233zd(E) en comparación con HCFO-1233zd(Z).

Operación unitaria dos: Eliminación de HCl

La corriente de productos de reacción que contienen HCl sale continuamente del reactor y entra en una columna de destilación de HCl unida. El material de HCl sale de la parte superior de la columna y puede entonces purificarse adicionalmente. Puede aislarse HCl de alta pureza y absorberse en agua desionizada como HCl concentrado para otros usos.

Operación unitaria tres: Separación y recirculación de HF en exceso

La corriente de cola de la columna de eliminación de HCl que contiene mezcla de productos en bruto de HCFO-1233zd(E) y HF (en algunas realizaciones aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 60 % en peso) se alimenta al extractor de ácido sulfúrico o separador de fases para la eliminación de HF de esta mezcla. El HF es o bien disuelto en el ácido sulfúrico o bien se separa la fase de la mezcla orgánica. Para realizaciones que utilizan un sistema de adsorción de ácido sulfúrico, el HF puede ser desorbido de la mezcla de ácido sulfúrico/HF por destilación por separación y se recircula de nuevo al reactor. Para realizaciones que utilizan un separador de fases, el HF se separa en fases y se recircula de nuevo al reactor. La mezcla orgánica, ya sea de la cabeza del extractor de ácido sulfúrico o de la capa de cola del separador de fases, puede emplear tratamiento (por ejemplo, lavado químico o adsorción) para eliminar las trazas de HF antes se alimentarse a la siguiente operación unitaria (purificación del producto final).

Operación unitaria cuatro: Purificación del producto final

La purificación del producto final puede incluir el uso de una o más columnas de destilación. En ciertas realizaciones, la purificación incluye dos o más columnas de destilación que operan continuamente. La primera columna se usa para eliminar los componentes más ligeros de la mezcla, tales como HFO-1234ze. La segunda columna puede usarse para eliminar componentes más pesados, por ejemplo HCFO-1233zd(Z), y purificar el producto final, HCFO-1233zd(E). Tales componentes más pesados, si es deseable, pueden ser alimentados a un reactor de isomerización, recogerse para uso adicional, u opcionalmente se recirculan de nuevo al reactor. En ciertas realizaciones, se desea tener una purga de subproductos pesados de esta corriente.

Operación unitaria cinco: Isomerización del subproducto HCFO-1233zd(Z) a HCFO-1233zd(E)

Para maximizar el rendimiento de HCFO-1233zd(E) en este proceso, el subproducto HCFO-1233zd(Z) formado en la reacción y que sale de la segunda columna se alimenta como un vapor a un reactor que contiene catalizador de isomerización. El subproducto se convierte entonces en el producto deseado. La corriente de salida del reactor de isomerización se recircula entonces para la purificación, usando el método anterior. El reactor de isomerización puede ser o bien el reactor de fluoración tratado anteriormente, o bien un reactor de isomerización separado.

Los catalizadores pueden incluir, pero no se limitan a, cualquiera de los catalizadores en fase vapor tratados en el presente documento. En ciertas realizaciones no limitantes, el catalizador es un óxido de cromo fluorado.

En ciertas realizaciones preferidas, esta etapa implica controlar la temperatura de una superficie calentada a más de 50 °C - 375 °C. La superficie calentada se pone en contacto con la corriente que contiene el subproducto de HCFO-1233zd(Z). La corriente de alimentación se pone en contacto con la superficie calentada durante un periodo de tiempo suficiente para convertir al menos una porción de 1233zd(Z) en 1233zd(E) para producir una corriente de producto rica en 1233zd(E).

En algunas realizaciones, la superficie calentada incluye el interior de un recipiente de reactor. Además, o alternativamente, la superficie calentada puede incluir una superficie externa de un material de relleno, por ejemplo un material de relleno que está relleno en un recipiente de reacción. En algunas realizaciones, el recipiente de reactor es un recipiente de reactor discontinuo que puede cargarse con la corriente de alimentación. En algunas de tales realizaciones, la corriente de alimentación puede ser sellada en el reactor discontinuo y, después de pasar tiempo suficiente para isomerizar la cantidad deseada de HCFO-1233zd(Z), el recipiente de reactor puede abrirse para eliminar la corriente de producto. En otras realizaciones, el recipiente de reactor es un recipiente de reactor de tipo continuo, por ejemplo un recipiente de reactor con una primera abertura y una segunda abertura y una vía de fluido entre la primera y segunda aberturas. La corriente de alimentación se alimenta al recipiente de reactor mediante la primera abertura y pasa a través del recipiente de reactor a una tasa suficiente para isomerizar la cantidad deseada de HCFO-1233zd(Z). La corriente de producto resultante sale de la segunda abertura. En un ejemplo, el recipiente de reactor es un recipiente de reactor alargado (por ejemplo, un tubo de MONEL™) con la primera abertura en un primer extremo y la segunda abertura en un segundo extremo.

En algunas realizaciones, el recipiente de reactor puede estar parcialmente o completamente relleno de material de relleno, por ejemplo con un relleno de acero inoxidable. En algunas realizaciones, el área superficial relativamente grande del material de relleno puede facilitar la reacción de conversión del isómero (Z) en (E). Estructuras de soporte que soportan el material de relleno también puede estar dispuestas en o sobre el recipiente de reactor. Por ejemplo, el material de relleno puede ser soportado por una malla u otra estructura que está dispuesta debajo, alrededor, y/o dentro del material de relleno. La estructura de soporte puede comprender el mismo material que el material de relleno (por ejemplo, acero inoxidable), níquel, o cualquier otro material adecuado.

Los materiales de relleno también pueden comprender uno o más materiales de catalizador. Ejemplos de catalizadores adecuados para la isomerización de HCFO-1233zd son óxidos metálicos, óxidos metálicos halogenados, haluros metálicos de ácidos de Lewis, metales de valencia cero, además de combinaciones de estos catalizadores. Ejemplos específicos de catalizadores adecuados son AlF_3 , Cr_2O_3 , Cr_2O_3 fluorado, óxido de circonio y versiones halogenadas de los mismos, o un óxido de aluminio y versiones halogenadas de los mismos. Además, los catalizadores pueden activarse antes de uso. Ejemplos de procedimientos de activación para varios catalizadores adecuados pueden encontrarse en la publicación de EE.UU. N.º 2008-0103342.

Con referencia a la FIG. 5, se ilustra la síntesis de HCFO-1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase vapor que tiene una recuperación de ácido sulfúrico-HF. El reactor en fase vapor 10 se carga primero con un catalizador de fluoración, como se trata anteriormente. Los catalizadores pueden estar soportados o en masa, siendo catalizadores preferidos, aunque no limitantes, óxido de cromo fluorado.

Se alimentan simultáneamente HCC-240fa y HF al vaporizador 12 y luego al reactor en fase vapor 10. La temperatura de reacción puede ser aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y a aproximadamente 0 a aproximadamente 1,1 MPa manométricos (aproximadamente 0 a aproximadamente 160 psig de presión). La relación molar de HF con respecto a HCC-240fa puede ser $\geq 3:1$, preferentemente entre 3:1 y 20:1, más preferentemente entre 4:1 y 12:1, y lo más preferentemente entre 5:1 y 11:1.

El efluente del reactor, que incluye productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF, HCFO-1233zd(E+Z) y HCl, entra entonces en la columna de HCl 14 a través de la línea 16. Una corriente de principalmente subproducto de HCl sale de la porción superior de la columna de HCl 14 y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl a través de la línea 18. El subproducto de HCl recuperado puede usarse para otros fines, como se trata en el presente documento.

Las colas de la columna de HCl que consisten principalmente en productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF y HCFO-1233zd(E+Z) se alimentan entonces mediante la línea 20 en un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF empieza con la corriente de HCFO-1233zd/HF que se vaporiza en el intercambiador de calor 22 y luego se alimenta en la columna de absorción de HF 24 mediante la línea 26. Aquí, una corriente de líquido del 50 - 80 % de H_2SO_4 se pone en contacto con la corriente gaseosa de HCFO-1233zd/HF y absorbe la mayoría del HF. La corriente 28 que sale de la cola de la columna 24 incluye HF, H_2SO_4 y H_2O y se alimenta al intercambiador de calor 30 donde se calienta a una temperatura suficiente para evaporar la mayoría del HF, junto con pequeñas cantidades de H_2O y H_2SO_4 . Esta corriente se alimenta mediante la línea 32 a la columna de destilación de recuperación de HF 34. El líquido que queda después del HF se evapora en el intercambiador de calor 30, que incluye principalmente H_2SO_4 y el H_2O (con 0 - 2 % de HF) se enfría en el intercambiador de calor 36 mediante la línea 38 y se recircula mediante la línea 40 de nuevo a la columna de absorción de HF 24. La corriente de las colas de la columna de recuperación de HF 34 que incluye principalmente H_2SO_4 y H_2O se recircula mediante la línea 42 de nuevo al intercambiador de calor 30.

Se recupera HF anhidro de la parte superior de la columna de recuperación de HF 34 y se recircula de nuevo al reactor 10 mediante la línea 44 al vaporizador 12.

La corriente que sale de la porción superior de la columna de absorción de HF 24 que incluye principalmente HCFO-1233zd (E+Z) (HF traza) se envía hacia adelante mediante la línea 48 a un sistema de pulido 46 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con agua o una disolución cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca

con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor 46 se envía mediante la línea 50 a la primera de las dos columnas de purificación 52. Una corriente 54 que sale de la porción superior de la columna 52 incluye principalmente subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de HCFO-1233zd(E). La corriente 56 que sale de la porción de cola de la columna de componentes ligeros 52 que consiste principalmente en HCFO-1233zd(E+Z) y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de productos 58. HCFO-1233zd(E) de calidad de producto sale de la porción superior de la columna a almacenamiento de producto mediante la línea 60. Las colas de la columna de producto 62 incluyen principalmente HCFO-1233zd(Z).

Los subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de HCFO-1233zd(E) se alimentan entonces a un vaporizador (no ilustrado) y entonces al reactor de isomerización (no ilustrado), donde el subproducto HCFO-1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que sale se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros 52 para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra es inestable, puede descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos 58 puede recircularse de nuevo al reactor en fase vapor 10, donde tiene lugar la isomerización del isómero Z a E de HCFO-1233zd. En cualquiera de estas posibilidades, una corriente de purga de componentes pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos 58 previene la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos. Después de la desactivación del catalizador en el reactor 10 puede regenerarse *in situ* calentando a 300 - 400 °C y pasando un agente de oxidación tal como O₂ o Cl₂ sobre el catalizador durante un periodo de tiempo seleccionado.

Con referencia a la FIG. 6, se muestra la síntesis de HCFO-1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase vapor con ácido sulfúrico, recuperación de HF y columna de recirculación opcional después del reactor. Específicamente, un reactor en fase vapor 100 se carga primero con un catalizador de fluoración, como se trata anteriormente. Los catalizadores pueden estar soportados o en masa, siendo catalizadores preferidos, aunque no limitantes, óxido de cromo fluorado.

Se alimentan simultáneamente HCC-240fa y HF al vaporizador 112 y luego a un reactor en fase vapor 100 mediante la línea 114. La temperatura de reacción puede ser aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y a aproximadamente 0 a aproximadamente 1,1 MPa manométricos (aproximadamente 0 a aproximadamente 160 psig) de presión. La relación molar de HF con respecto a HCC-240fa puede ser $\geq 3:1$, preferentemente entre 3:1 y 20:1, más preferentemente entre 4:1 y 12:1, y lo más preferentemente entre 5:1 y 11:1. El catalizador preferido en 100 es óxido de cromo fluorado.

El efluente de reactor, que incluye productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF, HCFO-1233zd(E+Z) y HCl, entra entonces en la columna de recirculación 116 mediante la línea 118, donde una corriente 120 que incluye principalmente HCC-240fa sin reaccionar, productos intermedios parcialmente fluorados y la mayoría del HF sale de la porción de cola de la columna de recirculación 116 y se recircula de nuevo al reactor en fase vapor 100 mediante el vaporizador 112. Una corriente que incluye principalmente HCFO-1233zd(E), HF y HCl sale de la porción superior de la columna de recirculación y entra en la columna de HCl 122 mediante la línea 124. Una corriente 126 que incluye principalmente subproducto de HCl sale de la parte superior de la columna de HCl 122 y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl. El subproducto de HCl recuperado puede usarse para otros fines, como se trata en el presente documento. Las colas de la columna de HCl que incluyen principalmente subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF y HCFO-1233zd(E+Z) se alimentan entonces a un sistema de recuperación de HF mediante la línea 128.

El sistema de recuperación de HF empieza con la corriente de HCFO-1233zd/HF en bruto que se vaporiza en el intercambiador de calor 130 y se alimenta a la columna de absorción de HF 132. Aquí, una corriente de líquido de 50 - 80 % de H₂SO₄ se pone en contacto con la corriente gaseosa de HCFO-1233zd/HF y absorbe la mayoría del HF. La corriente que sale de la cola de columna 132 incluye HF/H₂SO₄/H₂O y se alimenta al intercambiador de calor 136 mediante la línea 138 donde se calienta a una temperatura suficiente para evaporar la mayoría del HF junto con pequeñas cantidades de H₂O y H₂SO₄. Esta corriente se alimenta a la columna de destilación de recuperación de HF 140. El líquido que queda después de evaporarse el HF en el intercambiador de calor 136 incluye principalmente H₂SO₄ y H₂O (con 0 - 2 % de HF) y se enfría en el intercambiador de calor 142 mediante la línea 144 y se recircula de nuevo a la columna de absorción de HF 132 mediante la línea 146.

La corriente de colas de la columna de recuperación de HF 140 que incluye principalmente H₂SO₄ y H₂O se recircula de nuevo al intercambiador de calor 136 mediante la línea 148. Se recupera HF anhidro de la porción superior de la columna de recuperación de HF 140, y se recircula de nuevo al reactor 100 mediante la línea 150 y el intercambiador de calor 112. La corriente que sale de la cabeza de la columna de absorción de HF 132 que incluye principalmente HCFO-1233zd (E + Z) (HF traza) se envía hacia adelante mediante la línea 154 a un sistema de pulido 152 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor 152 es enviado a la primera de las dos columnas de purificación 156 (y posteriormente 162) mediante la línea 158. Una

corriente 166 que sale de la porción superior de la columna 156 incluye principalmente subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de HCFO-1233zd(E). La corriente que sale de la porción de cola de la columna de componentes ligeros 156 incluye principalmente HCFO-1233zd(E+Z) y subproductos más pesados se alimentan mediante la línea 160 a la columna de destilación de recuperación de productos 162. HCFO-1233zd(E) de calidad de producto sale de la porción superior de columna 162 mediante la línea 164 a almacenamiento de producto. Las colas de la columna de producto 168 incluyen principalmente HCFO-1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de HCFO-1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador (no ilustrado) y entonces al reactor de isomerización (no ilustrado) donde el subproducto HCFO-1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que sale se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra es inestable, puede descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la porción de cola de la columna de destilación de recuperación de productos puede recircularse de nuevo al reactor en fase vapor donde tiene lugar la isomerización de isómero Z a E de HCFO-1233zd. En cualquiera de estas opciones, una corriente de purga de componentes pesados de la cola de la columna de destilación de recuperación de productos previene la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos. Después de la desactivación del catalizador en el reactor 100, puede regenerarse *in situ* calentando a aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C y pasando un agente de oxidación tal como O₂ o Cl₂ sobre él durante un periodo de tiempo seleccionado.

Con referencia a la FIG. 7, se muestra la síntesis de HCFO-1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase vapor que tiene un sistema de recuperación de HF de separación de fases. Aquí, un reactor en fase vapor 210 se carga primero con un catalizador de fluoración, como se trata anteriormente. Los catalizadores pueden estar soportados o en masa, siendo catalizadores preferidos, aunque no limitantes, óxido de cromo fluorado.

Se alimentan simultáneamente HCC-240fa y HF al vaporizador 200 y luego en un reactor en fase vapor 210 mediante la línea 212. La temperatura de reacción puede ser aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y a aproximadamente 0 a aproximadamente 1,1 MPa manométricos (0 a aproximadamente 160 psig) de presión. La relación molar de HF con respecto a HCC-240fa es $\geq 3:1$, preferentemente entre 3:1 y 20:1, más preferentemente entre 4:1 y 12:1, y lo más preferentemente entre 5:1 y 11:1. El catalizador preferido en el reactor 210 es óxido de cromo fluorado. El efluente de reactor incluye productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, productos fluorados en exceso, HF, HCFO-1233zd(E+Z) y HCl, luego entra en la columna de HCl 214 mediante la línea 216. Una corriente 218 que incluye principalmente subproducto de HCl que sale de la porción superior de la columna de HCl 214 y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl (no mostrado) mediante la línea 218. El subproducto de HCl recuperado puede usarse para otros fines, como se trata en el presente documento.

Las colas de la columna de HCl, que consisten principalmente en productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF y HCFO-1233Z(E+Z), se alimentan entonces mediante la línea 220 a un sistema de recuperación de HF. El sistema de recuperación de HF empieza siendo la corriente de HCFO-1233zd/HF alimentada al intercambiador de calor 221 donde previamente se refrigera a temperaturas ≤ 0 °C y entonces entra en el recipiente de separación de fases 222 mediante la línea 224. La temperatura de la corriente se mantiene o se refrigera adicionalmente a aproximadamente -40 a aproximadamente 0 °C. La capa superior rica en HF (< 10 % de 1233zd) se recircula mediante la línea 226 de nuevo al reactor en fase vapor 210. La capa inferior rica en componentes orgánicos que contiene principalmente HCFO-1233zd (<4 % de HF) se envía mediante la línea 228 al vaporizador 230 y hacia un sistema de pulido 232 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante. El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor se envía mediante la línea 234 a la primera de las dos columnas de purificación 236. Una corriente 238 que sale de la porción superior de la columna 236 incluye principalmente subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de HCFO-1233zd(E). La corriente 240 que sale de la cola de la columna de componentes ligeros 236 que incluye principalmente HCFO-1233zd(E+Z) y subproductos más pesados se alimenta a la columna de destilación de recuperación de productos 242. La calidad de producto HCFO-1233zd(E) sale de la parte superior de la columna 242 a almacenamiento de producto mediante la línea 244. Las colas de la columna de producto 246 incluyen principalmente HCFO-1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de HCFO-1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador y entonces al reactor de isomerización donde el subproducto HCFO-1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que sale se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros para la purificación. Opcionalmente, si cualquier subproducto en la corriente que entra es inestable, puede descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la porción de cola de la columna de destilación de recuperación de productos 242 puede recircularse de nuevo al reactor en fase vapor donde tiene lugar la isomerización de isómero Z a E de HCFO-1233zd. En cualquiera de estas opciones, una corriente de purga de componentes pesados de la porción de cola de la columna de destilación de recuperación de productos previene la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para uso posterior o eliminación de residuos. Después de la

desactivación del catalizador en el reactor 210 puede regenerarse *in situ* calentando a aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C y pasando un agente de oxidación tal como O₂ o Cl₂ sobre él durante un periodo de tiempo prescrito.

Con referencia a la FIG. 8, se muestra la síntesis de HCFO-1233zd(E) mediante un proceso integrado de reacción en fase vapor que tiene un sistema de recuperación de HF de separación de fases y columna de recirculación opcional después del reactor. Más específicamente, un reactor en fase vapor 300 se carga primero con un catalizador de fluoración, como se trata anteriormente. Los catalizadores pueden estar soportados o en masa, siendo catalizadores preferidos, aunque no limitantes, óxido de cromo fluorado.

Se alimentan simultáneamente HCC-240fa y HF al vaporizador 310 y luego al reactor en fase vapor 300 mediante la línea 312. La temperatura de reacción puede ser aproximadamente 200 a aproximadamente 450 °C y a aproximadamente 0 a aproximadamente 1,1 MPa manométricos (aproximadamente 0 a aproximadamente 160 psig) de presión. La relación molar de HF con respecto a HCC-240fa es $\geq 3:1$, preferentemente entre 3:1 y 20:1, más preferentemente entre 4:1 y 12:1, y lo más preferentemente entre 5:1 y 11:1. El catalizador preferido en el reactor 300 es óxido de cromo fluorado. El efluente de reactor que incluye productos intermedios y subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF, HCFO-1233zd(E+Z) y HCl entra entonces en la columna de recirculación 314 mediante la línea 316 donde una corriente que incluye principalmente HCC-240fa sin reaccionar, productos intermedios parcialmente fluorados, y la mayoría del HF, sale de la porción de cola de la columna de recirculación 314 y se recircula de nuevo al reactor en fase vapor 300 mediante la línea 318 y el vaporizador 310. Una corriente que incluye principalmente HCFO-1233zd(E), HF y HCl sale de la porción superior de la columna de recirculación 314 mediante la línea 320 y entra en la columna de HCl 322. Una corriente 324 que incluye principalmente subproducto de HCl sale de la porción superior de columna de HCl 322 y se alimenta a un sistema de recuperación de HCl (no mostrado). El subproducto de HCl recuperado puede usarse para otros fines, como se trata en el presente documento. Las colas de la columna de HCl que incluyen principalmente subproductos parcialmente fluorados, productos fluorados en exceso, HF y HCFO-1233zd(E+Z) se alimentan entonces mediante la línea 326 a un sistema de recuperación de HF.

El sistema de recuperación de HF empieza alimentándose la corriente de HCFO-1233zd/HF al intercambiador de calor 328 donde previamente se refrigera a temperaturas ≤ 0 °C y entonces entra en el recipiente de separación de fases 330 mediante la línea 332. La temperatura de la corriente puede mantenerse o refrigerarse adicionalmente a aproximadamente -40 a aproximadamente 0 °C. La capa superior rica en HF (< 10 % de 1233zd) puede recircularse de nuevo al reactor en fase vapor 300 mediante la línea 334. La capa inferior rica en componentes orgánicos que contiene principalmente HCFO-1233zd (<4 % de HF) se envía mediante la línea 336 al vaporizador 338 y entonces se dirige a un sistema de pulido 340 donde la corriente gaseosa se pone en contacto con una disolución acuosa o cáustica para eliminar el HF traza y posteriormente se seca con un desecante.

El producto en bruto de ácido libre que sale del absorbedor 340 es enviado a la primera de las dos columnas de purificación, 342 mediante la línea 344. Una corriente 346 que sale de la cabeza de la columna 342 incluye principalmente subproductos de reacción que tienen puntos de ebullición más bajos que los de HCFO-1233zd(E). La corriente 348 sale de la porción de cola de la columna de componentes ligeros 342 que incluye principalmente HCFO-1233zd(E+Z) y se alimentan subproductos más pesados a la columna de destilación de recuperación de productos 350. HCFO-1233zd(E) de calidad de producto sale de la parte superior de la columna a almacenamiento de producto mediante la línea 352. Las colas de la columna de producto 354 incluyen principalmente HCFO-1233zd(Z) y subproductos de reacción con puntos de ebullición más altos que los de HCFO-1233zd(E) se alimentan entonces al vaporizador (no ilustrado) y luego al reactor de isomerización (no ilustrado) donde el subproducto HCFO-1233zd(Z) se convierte en el producto deseado. La corriente que abandona se recircula entonces a la columna de destilación de componentes ligeros para la purificación. Opcionalmente, si subproductos en la corriente que entran son inestables, pueden descomponerse y formar pequeñas cantidades de HF o HCl. En este caso, la corriente que sale puede recircularse y combinarse con la corriente que entra en el sistema de pulido para eliminar el ácido. Opcionalmente, la corriente que sale de la porción de cola de la columna de destilación de recuperación de productos puede recircularse de nuevo al reactor en fase vapor donde tiene lugar la isomerización de isómero Z a E de HCFO-1233zd. En cualquiera de estas opciones, una corriente de purga de componentes pesados de la porción de cola de la columna de destilación de recuperación de productos previene la formación de impurezas de alta ebullición en el sistema de purificación. La corriente de purga de componentes pesados se recoge para otro uso o eliminación de residuos. Después de la desactivación del catalizador en el reactor 300 puede regenerarse *in situ* calentando a aproximadamente 300 a aproximadamente 400 °C y pasando un agente de oxidación tal como O₂ o Cl₂ sobre él durante un periodo de tiempo seleccionado.

Realizaciones específicas de la presente invención se describirán ahora en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son ilustrativos solo, y no pretenden limitar el resto de la divulgación de ningún modo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo (llamado Serie N.º 3) ilustra la reacción en fase líquida semi-discontinua donde HF se alimentó continuamente en una carga de catalizador de tetracloruro de titanio y 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa).

Se preparó un reactor con agitación limpio con masa de 45 l (10 galones) vacío de construcción de Hastelloy C. Este reactor se conectó a una tubería revestida de PTFE vertical de 5 cm (2") que contenía material de relleno (separador), que a su vez se conectó a un intercambiador de calor superior. El intercambiador de calor se suministró con circulación de salmuera a -40 °C en el lado de la carcasa. Los vapores que salen de este separador se procesaron a través de un lavador químico, en el que se circuló la disolución acuosa de hidróxido potásico diluida de temperatura controlada. Los vapores que salen de este separador se recogieron en una probeta enfriada pesada (-40 °C) denominada la probeta de recogida de producto, seguido de una probeta más pequeña en serie enfriada en un baño de nieve carbónica.

Para la Serie N.º 3, se alimentaron 6,3 kg (14 lb) de HF anhidro para asegurar la fluoración del catalizador. A continuación, se añadieron 0,7 kg (1,5 lb) de TiCl_4 como catalizador. Se generó inmediatamente HCl como se observó por la formación de presión en el reactor. Después de reducirse la presión ventilando la mayoría del HCl del sistema, se añadieron 23 kg (50 lb) de HCC-240fa. Se calentó el reactor. A aproximadamente 85 °C empezó a generarse HCl que indica que se inició la reacción de fluoración. La presión del sistema se controló a aproximadamente 0,83 MPa manométricos (120 psig). Entonces se alimentó continuamente HF adicional y se recogió producto en la probeta de recogida de producto hasta que se consumió el HCC-240fa.

El análisis de CG del material en bruto recogido durante la serie fue el siguiente:

Tabla 1	
Porcentaje en peso	Compuesto
86,4 %	1233zd(E)
5,5 %	G-244fa
3,1 %	1234ze(E)
1,5 %	1233zd(Z)
1,1 %	1234ze(Z)
1,1 %	dímero
0,2 %	trifluoropropino

Ejemplo 2

Tras la Serie N.º 3 del Ejemplo 1, el reactor se drenó, y se hizo una carga fresca de catalizador, y se realizó la Serie N.º 4 de un modo similar a la Serie N.º 3.

La carga de catalizador para la Serie N.º 4 fue 753 gramos de TiCl_4 . El esquema de operación para esta serie continuó igual que la Serie N.º 3 - se añadió una carga discontinua inicial de 6,49 kg (14,3 lb) de HF antes del catalizador. Entonces se añadió HCC-240fa 23,5 kg (51,9 lb) encima del catalizador después de que se completara el HCl de la fluoración del catalizador. Después de lograrse la temperatura de reacción, se empezó la alimentación de HF continua y se mantuvo hasta que o bien el análisis de calidad de producto mostró una disminución espectacular, o bien disminuyó la recogida de peso de producto - en estos momentos, se hizo una nueva carga de HCC-240fa (normalmente 11-14 kg, 25-30 lb) y se reanudó la alimentación continua de HF.

La productividad de catalizador para la Serie N.º 4 fue aproximadamente 0,9 pph/kg (0,4 pph/lb) de catalizador. Se recogieron aproximadamente 111 kg (244 lb) de 1233zd(E) en bruto durante la serie.

La serie continuó durante más de 900 horas sin pérdida de actividad del catalizador.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra una reacción de fluoración en fase líquida continua donde se alimenta continuamente HF y una mezcla de alimentación orgánica de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,3,3-tetracloropropeno, y 1,3,3,3-tetracloropropeno en una carga de catalizador de tetracloruro de titanio.

Se usa el mismo sistema de reactor con camisa de 45 l (10 galones) de los Ejemplos 1 y 2. Se cargan 14 kg (30 lb) de HF anhidro al reactor. Esta cantidad es superior a la necesaria para fluorar el catalizador de TiCl_4 . Se pone en marcha el agitador a 250 rpm. A continuación, se añaden 0,7 kg (1,5 lb) de TiCl_4 como catalizador. Se genera inmediatamente HCl como se observa por la formación de presión en el reactor. Después de reducirse la presión ventilando la mayoría del HCl del sistema, se añaden 9,1 kg (20 lb) de una mezcla de alimentación orgánica que

consiste en 70 % en peso de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 27 % en peso de 1,1,3,3-tetracloropropeno y 3 % en peso de 1,3,3,3-tetracloropropeno. El reactor se calienta entonces añadiendo vapor a la camisa. A aproximadamente 85 °C empieza a generarse HCl que indica que la reacción de fluoración ha sido iniciada. Entonces, la presión del sistema se controla a aproximadamente 0,93 MPa manométricos (120 psig). Entonces se alimenta continuamente HF adicional y mezcla de alimentación orgánica a una relación molar de 9:1 de HF con respecto a orgánico. Se ventila una corriente que consiste principalmente en subproducto de HCl, 1233zd y exceso de HF de la parte superior del separador, se lava químicamente para eliminar el ácido, y se recoge el orgánico en el cilindro de recogida de producto.

El análisis de CG del material en bruto recogido durante la serie fue el siguiente:

Tabla 2	
Porcentaje en peso	Compuesto
94 %	1233zd(E)
3,2 %	G-244fa
1,4 %	1234ze(E)
0,5 %	1233zd(Z)
0,5 %	Otros

10 Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HCFO-1233zd según ciertas realizaciones preferidas de la presente invención.

Se vaporiza una mezcla que consiste en aproximadamente 70 % en peso de HCFO-1233zd(E) en bruto y aproximadamente 30 % en peso de HF y se alimenta a la cola de una columna rellena a una tasa de alimentación de aproximadamente 1,3 kg por hora (2,9 lb por hora) durante aproximadamente 4 horas. Una corriente de aproximadamente 80 % en peso de ácido sulfúrico (80/20 H₂SO₄/H₂O) con aproximadamente 2 % de HF disuelto en ella se alimenta continuamente a la parte superior de la misma columna rellena a una tasa de alimentación de aproximadamente 2,5 kg por hora (5,6 lb por hora) durante el mismo periodo de tiempo. Una corriente gaseosa que sale de la cabeza de la columna comprende HCFO-1233zd(E) en bruto con menos del 1,0 % en peso de HF en ella. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en las colas de la columna aumenta del 2,0 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso.

Se recogen las colas de la columna que contienen ácido sulfúrico y aproximadamente 15 % en peso de HF y se cargan en un recipiente de teflón de 9 l (2 galones). La mezcla se calienta a aproximadamente 140 °C para vaporizar y evaporar el producto de HF, que se recoge. El producto de HF evaporado contiene aproximadamente 6000 ppm de agua y 500 ppm de azufre. El ácido sulfúrico contiene aproximadamente 500 ppm de COT (carbono orgánico total).

El HF recogido de la destilación al vacío se destila en una columna de destilación fraccionada y se recupera el HF anhidro. El HF anhidro recuperado contiene menos de 50 ppm de impurezas de azufre y menos de 100 ppm de agua.

Ejemplo 5

30 Este ejemplo demuestra la purificación del producto en bruto 1233zd(E) libre de ácido.

Se cargaron aproximadamente 42 kg (92 lb) de material en bruto de 1233zd libre de ácido producido en el Ejemplo 2 a una columna de destilación discontinua. El material en bruto contuvo aproximadamente 94 % de área de CG de 1233zd(E) y 6 % de área de CG de impurezas. La columna de destilación consistió en un evaporador de 45 l (10 galones), 5 cm de DI por 3 m (2 pulgadas de DI por 10 pies) de columna ProPac y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación se equipó con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. Se recuperaron aproximadamente 3 kg (7 lb) de un corte de ligeros que consistieron principalmente en 1234ze(Z+E), trifluoropropino, 245fa y 1233zd(E). Se recogieron 37 kg (82 lb) de 99,8+ % de área de CG de 1233zd(E). El residuo del evaporador que ascendió a aproximadamente 1,5 kg (3 lb) fue principalmente 244fa, 1233zd(Z), dímero de 1233zd y 1233zd(E). La recuperación de 99,8+ % de área CG de 1233zd(E) puro fue del 94,8 %.

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la purificación del producto en bruto de 1233zd(E) libre de ácido. Se cargaron aproximadamente 42 kg (92 lb) de material en bruto de 1233zd libre de ácido producido en el Ejemplo 2 a una columna de destilación discontinua. El material en bruto contuvo aproximadamente 94 % de área de CG de

1233zd(E) y 6 % de área de CG de impurezas. La columna de destilación consistió en un evaporador de 45 l (10 galones), 5 cm de DI por 3 m (2 pulgadas de DI por 10 pies) de columna ProPac y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación se equipó con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. Se recuperaron aproximadamente 3 kg (7 lb) de un corte de ligeros que consistió principalmente en 1234ze(Z+E), trifluoropropino, 245fa y 1233zd(E). Se recogieron 37 kg (82 lb) de 99,8+ % de área de CG de 1233zd(E). El residuo del evaporador que ascendió a aproximadamente 1,5 kg (3 lb) fue principalmente 244fa, 1233zd(Z), dímero de 1233zd y 1233zd(E). La recuperación de 99,8+ % de área de CG de 1233zd(E) puro fue del 94,8 %.

Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra el uso de la columna de recirculación opcional.

Se carga una mezcla de efluente de reactor en fase líquida de 1233zd(E) representativa como se determinó en el Ejemplo 2 en una columna de destilación discontinua. La columna de destilación consiste en un evaporador de 45 l (10 galones), 5 cm de DI por 3 m (2 pulgadas de DI por 10 pies) de columna ProPac y un condensador de carcasa y tubos con capacidad de flujo refrigerante a -40 °C. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación está equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La mezcla de alimentación de la columna de destilación es aproximadamente 30 % en peso de HF, 37 % en peso de HCl y 33 % de 1233zd(E) en bruto. La destilación se realiza a una presión de aproximadamente 0,7 MPa manométricos (100 psig) y una presión diferencial (delta P) de 38-50 cm (15 - 20 pulgadas) de agua. Tanto el destilado como el evaporador se muestrean periódicamente y se analizan para orgánicos, HF y HCl usando cromatografía de gases e iónica. Inicialmente, se observan HCl, orgánicos y HF en ambas muestras. A medida que se elimina más material como destilado cambia la concentración del evaporador. Primero, la concentración de HCl disminuye hasta que es indetectable. Se deja que avance la destilación hasta que la concentración de orgánicos en la muestra del evaporador disminuye a solo cantidades traza como se analiza usando cromatografía de gases. Al final de la destilación el material que queda en el evaporador es esencialmente HF puro. El HF recuperado (colas del evaporador) se usa entonces para demostrar la recirculación de HF recuperado de nuevo al reactor de fluoración en fase líquida y funciona satisfactoriamente.

Ejemplo 8

Este ejemplo demuestra la recuperación de HF por separación de fases.

Se observa visualmente usando una probeta de teflón que HF y 1233zd(E) forman una mezcla heterogénea. La separación de las capas de 1233zd y HF se prueba en el intervalo de temperatura de +10 °C a -30 °C. La separación de fases de una mezcla que contiene 1233zd(E) y HF se realiza en el intervalo de temperatura de -30 °C a +10 °C. Se usa una probeta de muestras de acero inoxidable de 500 ml para el estudio. La temperatura de la probeta se controla con etanol que circula a través del serpentín enrollado alrededor de la probeta. Un termopar está unido a la pared externa de la probeta (entre el serpentín de refrigeración y la pared de la probeta) y dispuesto en el centro de la probeta para medir la temperatura. La probeta también está equipada de válvulas de muestreo en la parte inferior y superior de la probeta. A la probeta se cargan 100 g de HF anhidro y 250 g de 1233zd(E). La relación de peso de HF:1233zd(E) es 28,6:71,4. La probeta se rellena con nitrógeno a 0,10 MPa manométricos (15 psig) a -30 °C para permitir el muestreo. Se toman muestras de la cola de la probeta en bolsas de muestras de gas Tedlar que contienen 5 gramos de agua destilada con el fin de absorber el HF. La primera muestra se toma dos horas después de que la probeta alcance la temperatura deseada. La concentración de HF se determina por valoración con KOH 0,1 N de la fase acuosa de las bolsas de muestra. La concentración de HF en muestras tomadas después de 2 horas a la temperatura dada se presenta en la Tabla 3.

La concentración de HF en la capa de HF se analiza después de eliminar la fase orgánica del sistema. La valoración con KOH mostró que la concentración de HF en la capa de ácido era aproximadamente del 70 ± 5 %.

Tabla 3 - Concentración de HF en las muestras de la fase de cola (orgánica) tomadas después de equilibrar el contenido del separador de fases durante 2 horas a temperatura dada

Temperatura (°C)	Concentración de HF en la fase de cola (orgánica) (% en peso)
-30	1,00
-20	1,25
-10	2,75
0	3,25
10	4,00

Ejemplo 9

Este ejemplo demuestra la isomerización de 1233zd(Z) en el producto deseado 1233zd(E).

Se realizó la conversión de 1233zd(Z) en 1233zd(E) usando un reactor de MONEL™ DI 5 cm, longitud 80 cm; (DI 2 pulgadas, longitud 32 pulgadas) equipado con un precalentador de MONEL™ DI 2,5 cm, longitud 80 cm; (DI 1 pulgada, longitud 32 pulgadas) que se llenó con malla de níquel para potenciar la transferencia de calor. El reactor se llenó con 1,5 l de catalizador de Cr₂O₃ fluorado peletizado. Se colocó malla de níquel en la parte superior y en el fondo del reactor para soportar el catalizador. Se insertó un termopar multipunto en el centro del reactor. Se introdujo una alimentación que contenía aproximadamente 10,0 % en peso de 1233zd(E) y 86,3 % en peso de 1233zd(Z) en el reactor a la tasa de 0,3 kg/hora (0,7 lb/h). La alimentación se vaporizó antes de entrar en el precalentador del reactor. La temperatura del reactor para este experimento se varió entre 100 °C y 200 °C. El gradiente de temperatura a través del reactor nunca superó 3-5 °C. Se tomaron muestras de productos de reacción cada hora y el análisis de CG de aquellas muestras se da en la Tabla 4.

Tabla 4			
Temp. de reacción	Porcentaje en área por CG		
°C	1233zd(E)	1233zd(Z)	Otros
Inicial	10,0	86,3	3,7
103	69,6	27,9	2,5
104	69,8	27,9	2,4
128	70,2	27,6	2,2
128	65,0	32,8	2,2
128	62,8	35,0	2,2
128	60,9	36,9	2,2
151	60,8	37,1	2,1
151	61,8	36,2	2,0
151	62,4	35,6	2,0
151	58,9	39,0	2,1
181	62,2	35,8	2,0
199	68,3	29,4	2,3

Ejemplo de referencia 10

Este ejemplo ilustra una reacción de fluoración en fase vapor continua de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) + 3HF → 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (1233zd) + 4HCl. El catalizador de fluoración para el experimento fue Cr₂O₃ fluorado.

Se usó un sistema de reacción de fluoración en fase vapor continua que incluye sistemas de alimentación de N₂, HF y orgánicos, vaporizador de la alimentación, supercalentador, reactor de Monel de 5 cm (2") de DI, lavador químico de ácido, secadora y sistema de recogida de producto para estudiar la reacción. El reactor se cargó con 2135 gramos de catalizador de Cr₂O₃ fluorado que es aproximadamente 1,44 litros de catalizador. El reactor se calentó entonces a una temperatura de reacción de aproximadamente 275 °C con una purga de N₂ sobre el catalizador después de que el reactor se hubiera instalado en un baño de arena de temperatura constante. El reactor se mantuvo a aproximadamente 0,01 MPa manométricos (2 psig) de presión. La alimentación de HF se introdujo al reactor (mediante el vaporizador y supercalentador) como una co-alimentación con N₂ durante 15 minutos cuando se detuvo el flujo de N₂. El caudal de HF se ajustó a 0,5 kg/hora (1,0 lb/h) y entonces se introdujo la alimentación de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) al reactor (mediante el vaporizador y supercalentador). La tasa de alimentación de HCC-240fa se mantuvo estacionaria a aproximadamente 0,5 kg/hora (1,2 lb/h) y la alimentación de HF se mantuvo estacionaria a 0,5 kg/hora (1,0 lb/h) durante aproximadamente una relación molar 9 a 1 de HF con respecto a 240fa. Una vez empezó la reacción, la temperatura del lecho de catalizador se ajustó a aproximadamente 328 a aproximadamente 332 °C. La composición promedio del material en la salida del reactor fue aproximadamente

83,0 % de área de CG de HCFO-1233zd(E), 8,95 % de área de CG de HCFO-1233zd(Z), 3,48 % de área de CG de 1234ze(E), 2,06 % de área de CG de 245fa, 1,41 % de área de CG de 1234ze(Z) y 0,08 % de área de CG de 3,3,3-trifluoropropino. Durante aproximadamente 200 horas en corriente, la posición de un punto caliente dentro del lecho del catalizador se movió de la sección de entrada a la de salida del reactor, que indica desactivación parcial del catalizador, pero la conversión de 240fa se mantuvo al 100 % durante toda la serie.

Ejemplo de referencia 11

Se regeneró el catalizador de Cr_2O_3 fluorado desactivado después de 200 horas de tiempo en corriente como se describe en el Ejemplo de [referencia](#) 10 por el siguiente procedimiento:

El reactor se calentó a 300 °C mientras que se hacía circular N_2 a una tasa de 5000 cc/min.

Se introdujo aire sintético después de estabilizar las temperaturas del reactor. El flujo de aire empezó con una tasa que dio 0,5 % de O_2 . Gradualmente, con incrementos de 0,25 % de O_2 , se aumentó el flujo de aire para lograr concentración de O_2 del 2,0 %. Entonces, se llevó el punto caliente del reactor a 360 °C y el caudal de aire se aumentó gradualmente, en incrementos del 0,5 - 1,0 %, para lograr la concentración de O_2 del 5,0 %. Se necesitaron cuidadosos ajustes de la temperatura del calentador del reactor para evitar el sobrecalentamiento del reactor por encima de 380 °C.

El reactor se mantuvo a una temperatura del punto caliente de 360 - 375 °C mientras que se hacía circular 5 % de O_2/N_2 hasta que el punto caliente alcanzó la parte superior del lecho de catalizador. Entonces, sin cambiar la temperatura del calentador del reactor, se mantuvo flujo de O_2 hasta que la temperatura del reactor se aproximó a la del calentador del reactor. Entonces, el reactor se purgó con N_2 durante 5 horas para eliminar el oxígeno residual y la humedad. Eso completó la regeneración del catalizador y el reactor se llevó a 275 °C para prepararlo para la pre-fluoración con HF.

Se volvió a empezar la reacción $240\text{fa} + 3\text{HF} \rightarrow 1233\text{zd} + 4\text{HCl}$ a las mismas condiciones de operación descritas en el Ejemplo de [referencia](#) 10. La posición del punto caliente se movió de nuevo a la entrada del reactor. La conversión de 240fa fue aproximadamente del 100 %.

Ejemplo de referencia 12

Este ejemplo es similar al Ejemplo de [referencia](#) 10, excepto que la temperatura del reactor se varió entre 310 °C y 350 °C, la presión de reacción se varió entre 0,01 MPa manométricos (2 psig) y 0,17 MPa manométricos (25 psig), la tasa de alimentación de 240fa se mantuvo constante a 0,5 kg/hora (1,2 lb/h) y la alimentación de HF se varió para lograr la relación molar HF:240fa entre 6,3 y 9. Los efectos de las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 5.

Relación molar HF:240fa	Presión MPa manométricos (psig)	Temp. °C	% de CG de t-1234ze	% de CG de c-1234ze	% de CG de 245fa	% de CG de t-1233zd	% de CG de c-1233zd
9,0	0,17(25)	310	3,0915	0,7932	6,0226	78,8773	8,8861
9,0	0,01 (2)	310	3,3722	0,9808	3,3337	80,8924	8,6707
9,0	0,17 (25)	350	4,1646	1,0482	3,1154	80,4220	9,3069
9,0	0,01 (2)	350	3,9863	1,1476	1,4706	82,0814	9,7896
6,3	0,01 (2)	350	2,1189	0,6183	0,7510	85,1545	9,4874
6,3	0,17 (25)	310	1,7233	0,4568	2,6915	84,3689	8,9174
6,3	0,01 (2)	310	1,8676	0,5473	1,4649	85,6759	9,0857
6,3	0,17 (25)	350	2,2432	0,6582	1,6793	83,9624	9,5061

Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra la purificación del producto objetivo HCFO-1233zd(E).

Se cargó una columna de destilación con 53,93 kg (118,9 lb) del producto HCFO-1233zd en bruto libre de ácido. La composición de la mezcla en bruto se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición del producto HCFO-1233zd en bruto cargado a la columna de destilación

Componente	Conc. (% de CG)
CF ₃ CCH	3,74
1234ze(E)	7,65
1234ze(Z)	1,06
245fa	1,75
1233xf	0,11
1233zd(E)	81,38
1233zd(Z)	4,08
otros	0,23

La columna de destilación consistió en un evaporador de 45 l (10 galones), columna de 5 cm de DI por 3 m de largo (2 pulgadas de DI por 10 pies de longitud) rellena con relleno de columnas de destilación de alta eficiencia ProPac y un condensador de carcasa y tubos. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación se equipó con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se realizó a una presión de aproximadamente 0,3 MPa manométricos (40 - 50 psig) durante el corte de ligeros y a una presión de aproximadamente 0,2 MPa manométricos (30 psig) durante el corte principal, HCFO-1233zd(E). Se muestreó el destilado y se analizó por CG a intervalos regulares. Se recogieron dos cortes separados: corte de ligeros y corte principal. Se drenaron componentes de alto punto de ebullición de la cola del evaporador después de completarse la destilación. La recuperación de HCFO-1233zd(E) esencialmente puro fue aproximadamente del 76 %. Las composiciones y pesos de los tres cortes se enumeran en la Tabla 7.

Tabla 7 Composición de los cortes de destilación recogidos durante la destilación descrita en el Ejemplo 13.

	Corte de 1233zd(E) 33,5 kg (73,8 lb)	LIGEROS 17,4 kg (38,3 lb)	COLAS 3,1 kg (6,8 lb)
Componente	Concentración (% de CG)	Concentración (% de CG)	Concentración (% de CG)
CF ₃ CCH	-	11,6	-
1234ze(E)	-	23,75	-
1234ze(Z)	-	3,3	-
245fa	-	5,44	-
1233xf	-	0,35	-
1233zd(E)	>99,99	55,29	26,18
1233zd(Z)	-	-	71,29
Otros	-	0,27	2,53

Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra la recuperación de HF anhidro de una mezcla de HF y HCFO-1233zd.

Se vaporiza una mezcla que consiste en aproximadamente 70 % en peso de trans-HCFO1233zd y aproximadamente 30 % en peso de HF y se alimenta a la parte inferior de una columna rellena a una tasa de alimentación de aproximadamente 1,3 kg (2,9 lb) por hora durante aproximadamente 4 horas. Se alimenta continuamente una corriente de aproximadamente 80 % en peso de ácido sulfúrico (80/20 de H₂SO₄/H₂O) con aproximadamente 2 % de HF disuelto en ella a la parte superior de la misma columna rellena a una tasa de alimentación de aproximadamente 2,5 kg por hora (5,6 lb por hora) durante el mismo periodo de tiempo. Una corriente gaseosa que sale de la cabeza de la columna comprende trans-HCFO1233zd con menos del 1,0 % en peso de HF en ella. La concentración de HF en el ácido sulfúrico en las colas de la columna aumenta del 2,0 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso.

Se recogen las colas de la columna que contienen ácido sulfúrico y aproximadamente 15 % en peso de HF y se cargan en un recipiente de teflón de 9 l (2 galones). La mezcla se calienta a aproximadamente 140 °C para vaporizar y evaporar el producto de HF, que se recoge. El producto de HF recogido contiene aproximadamente 6000 ppm de agua y 500 ppm de azufre.

- 5 El HF recogido de la destilación a vacío se destila en una columna de destilación y se recupera el HF anhidro. El HF anhidro recuperado contiene menos de 50 ppm de impurezas de azufre y menos de 100 ppm de agua.

Ejemplo de referencia 15

Este ejemplo demuestra el uso de la columna de recirculación.

- 10 Se carga una mezcla de efluente de reactor en fase vapor de HCFO-1233zd representativa como se determinó en los Ejemplos de referencia 10 y 11 en una columna de destilación discontinua. La columna de destilación incluye un evaporador de 45 l (10 galones), columna de 5 cm de DI por 3 m de longitud (2 pulgadas de DI por 10 pies de longitud) rellena con relleno de columna de destilación de alta eficiencia ProPac y un condensador de carcasa y tubos con capacidad de flujo de refrigerante a -40 °C. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación está equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La mezcla de alimentación de la columna de destilación es aproximadamente 30 % en peso de HF, 37 % en peso de HCl y 33 % de HCFO-1233zd(E) en bruto. La destilación se realiza a una presión de aproximadamente 0,7 MPa (100 psig) y una presión diferencial (delta P) de 38-50 cm (15 - 20 pulgadas) de agua. Tanto el destilado como el evaporador se muestrean periódicamente y se analizan para orgánicos, HF y HCl usando cromatografía de gases e iónica.
- 15 Inicialmente, se observan HCl, orgánicos y HF en ambas muestras. A medida que se elimina más material como destilado, cambia la concentración del evaporador. Primero, la concentración de HCl disminuye hasta que es indetectable. La destilación avanza hasta que la concentración de orgánicos en la muestra del evaporador disminuye a solo cantidades traza como se analiza usando cromatografía de gases. El material que queda en el evaporador al final de la destilación es esencialmente HF puro. El HF recuperado (colas del evaporador) se usa entonces para demostrar la recirculación de HF recuperado de nuevo al reactor de fluoración de fase vapor y funciona satisfactoriamente.
- 20
- 25

Ejemplo 16

Este ejemplo demuestra la recuperación de HF por separación de fases.

Se observa visualmente usando una probeta de teflón que HF y HCFO-1233zd forman una mezcla heterogénea. La separación de la capa de HCFO-1233zd y HF se prueba en el intervalo de temperatura de +10 °C a -30 °C.

- 30 Se realiza la separación de fases de una mezcla que contiene HCFO-1233zd y HF en el intervalo de temperatura de -30 °C a +10 °C. Se usa una probeta de muestra de acero inoxidable de 500 ml. La temperatura de la probeta se controla con etanol que circula a través del serpentín enrollado alrededor de la probeta. Un termopar está unido a la pared externa de la probeta (entre el serpentín de refrigeración y la pared de la probeta) y dispuesto en el centro de la probeta para medir la temperatura. La probeta también está equipada de válvulas de muestreo en la parte inferior y superior de la probeta. A la probeta se cargan 100 g de HF anhidro y 250 g de HCFO-1233zd(E). La relación de peso de HF:HCFO-1233zd(E) es 28,6:71,4. La probeta se rellena con nitrógeno a 0,10 MPa manométricos (15 psig) a -30 °C para permitir el muestreo. Se toman muestras de la cola de la probeta en bolsas de muestras de gas Tedlar que contienen 5 gramos de agua destilada con el fin de absorber el HF. La primera muestra se toma dos horas después de que la probeta alcance la temperatura deseada. La concentración de HF se determina por valoración con KOH 0,1 N de la fase acuosa de las bolsas de muestra. La concentración de HF en muestras tomadas después de 2 horas a temperatura dada se presenta en la Tabla 8.
- 35
- 40

La concentración de HF en la capa de HF se analiza después de eliminar la fase orgánica del sistema. La valoración con KOH mostró que la concentración de HF en la capa de ácido era aproximadamente del 70 ± 5 %.

Tabla 8 - Concentración de HF en las muestras de la fase de cola (orgánica) tomadas después de equilibrar el contenido del separador de fases durante 2 horas a temperatura dada	
Temperatura (°C)	Concentración de HF en la fase de cola (orgánica) (% en peso)
-30	1,00
-20	1,25
-10	2,75
0	3,25
10	4,00

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno que comprende:

proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende fluoruro de hidrógeno, un catalizador de cloruro de metal fluorado y uno o más hidrohalocarburos seleccionados del grupo que consiste en 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,3,3-tetracloropropeno, 1,3,3,3-tetracloropropeno, y combinaciones de los mismos, en el que dicho fluoruro de hidrógeno y dichos uno o más hidrohalocarburos están presentes en una relación molar de HF:orgánico superior a 3:1 y en el que dicho catalizador de cloruro de metal fluorado está seleccionado del grupo que consiste en TiCl_4 , SnCl_4 , TaCl_5 , SbCl_3 , FeCl_3 y AlCl_3 parcialmente o completamente fluorados;

hacer reaccionar dicho fluoruro de hidrógeno y dichos uno o más hidrohalocarburos en presencia de dicho catalizador en una fase líquida y a una temperatura de reacción de 85 °C a 120 °C para producir una corriente de productos de reacción que comprende (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno sin reaccionar, catalizador ocluido, (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y opcionalmente mezcla de hidrohalocarburos sin reaccionar, en el que dicha corriente de producto tiene una relación de peso de (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con respecto a (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno superior a 1; y

poner en contacto dicha corriente de productos de reacción con (1) una columna de separación equipada con un intercambiador de calor para producir una primera corriente de productos en bruto que comprende la mayor parte de dicho cloruro de hidrógeno, la mayor parte de dicho (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, opcionalmente la mayor parte de dicho (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y al menos una porción de dicho fluoruro de hidrógeno sin reaccionar, en el que dicha porción es, al menos, una cantidad suficiente para formar un azeótropo con uno o más de dicho (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno o dicho (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y (2) un componente de reflujo que comprende la mayor parte de dicho catalizador ocluido, fluoruro de hidrógeno, productos intermedios parcialmente fluorados, y uno o más hidrohalocarburos sin reaccionar; y

devolver dicho componente de reflujo a dicha mezcla de reacción.

2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además separar reactantes sin reaccionar, que incluyen 1,1,1,3,3-pentacloropropano, y/o 1,1,3,3-tetracloropropeno y/o 1,3,3,3-tetracloropropeno sin reaccionar, mediante destilación y recircular estos reactantes sin reaccionar de nuevo al reactor.

3. El proceso de la reivindicación 1 o reivindicación 2, que comprende además eliminar al menos una porción de subproducto de ácido clorhídrico.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además separar y recircular HF sin reaccionar a una corriente de productos en bruto mediante una adsorción de ácido sulfúrico o una separación de fases.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además destilar la corriente de productos en bruto para separar (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno de subproductos de reacción.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además isomerizar subproductos de (Z)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para formar (E)1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

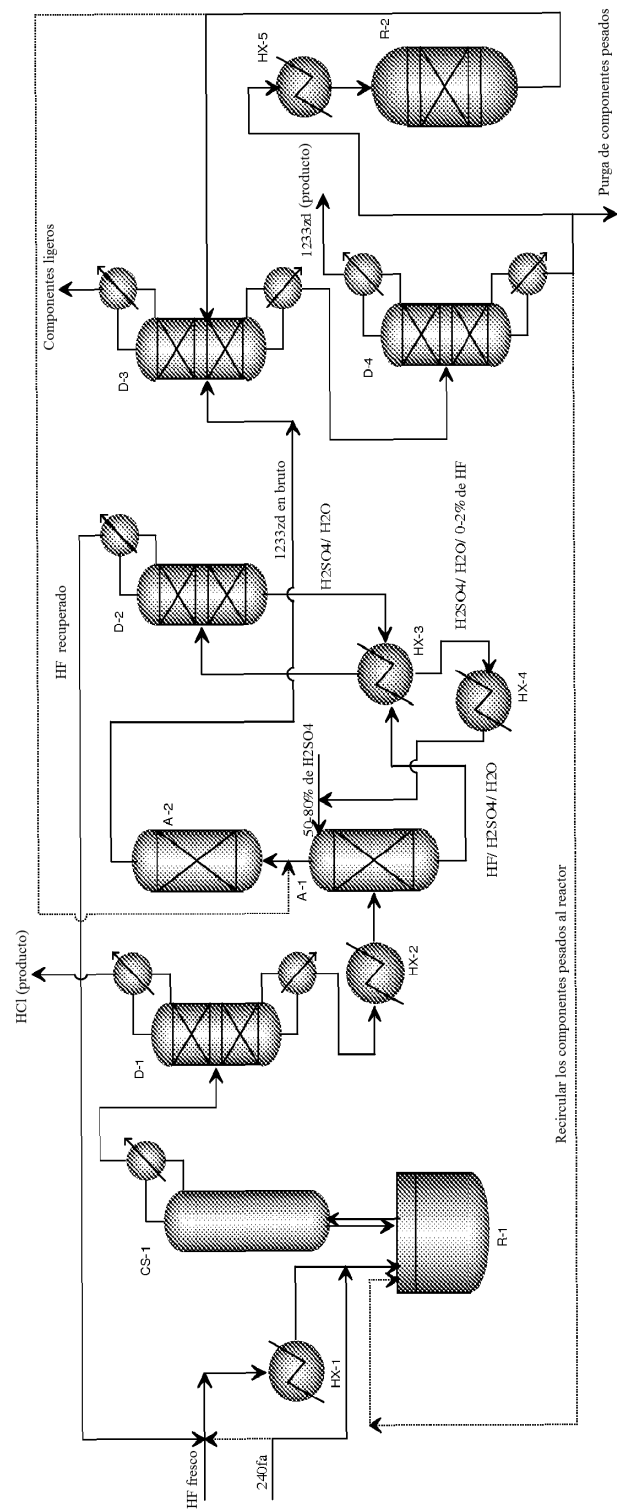


FIG. 1

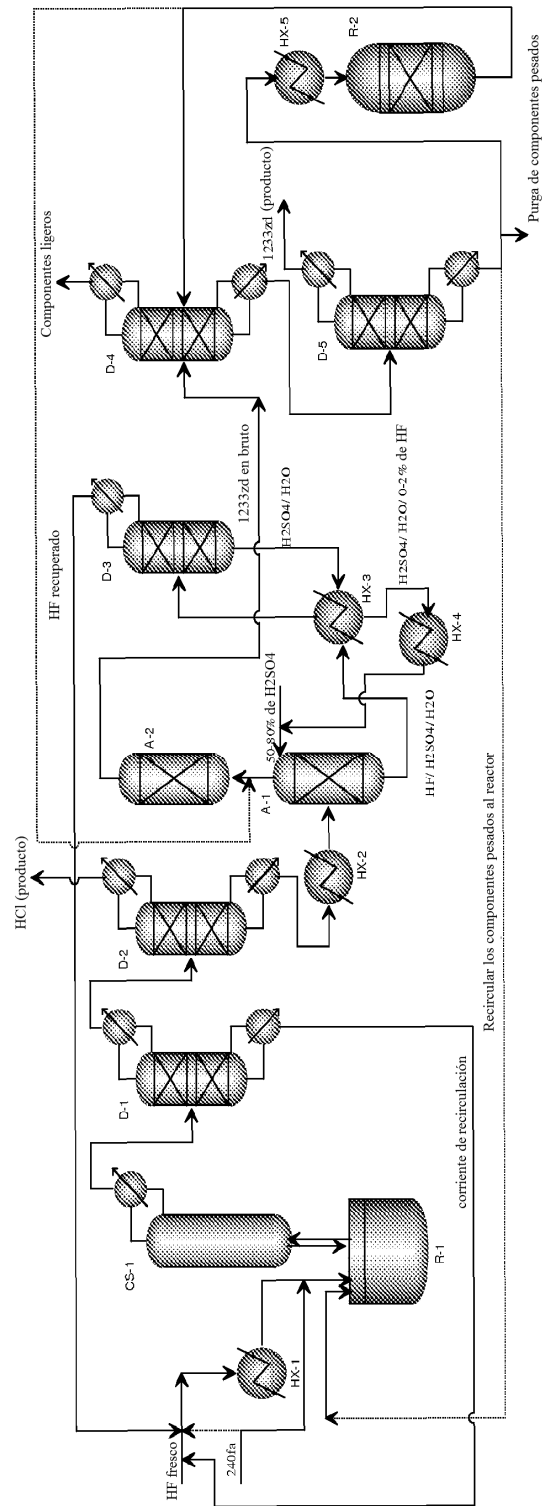


FIG. 2

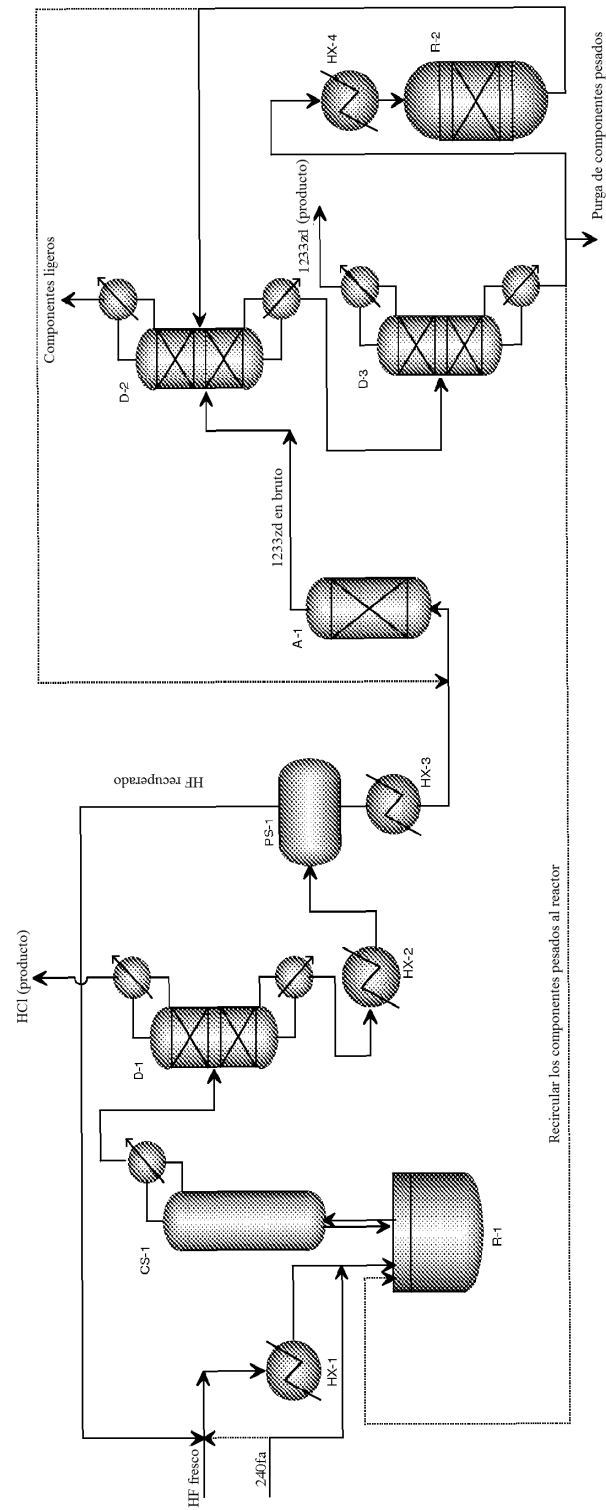


FIG. 3

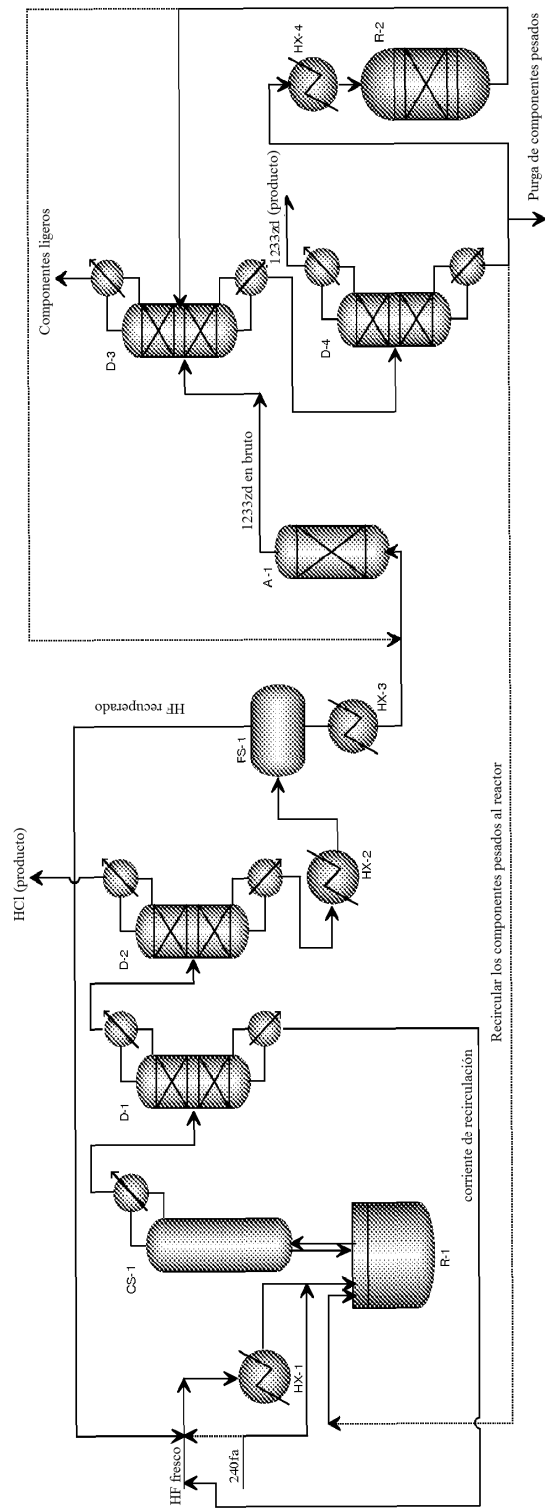


FIG. 4

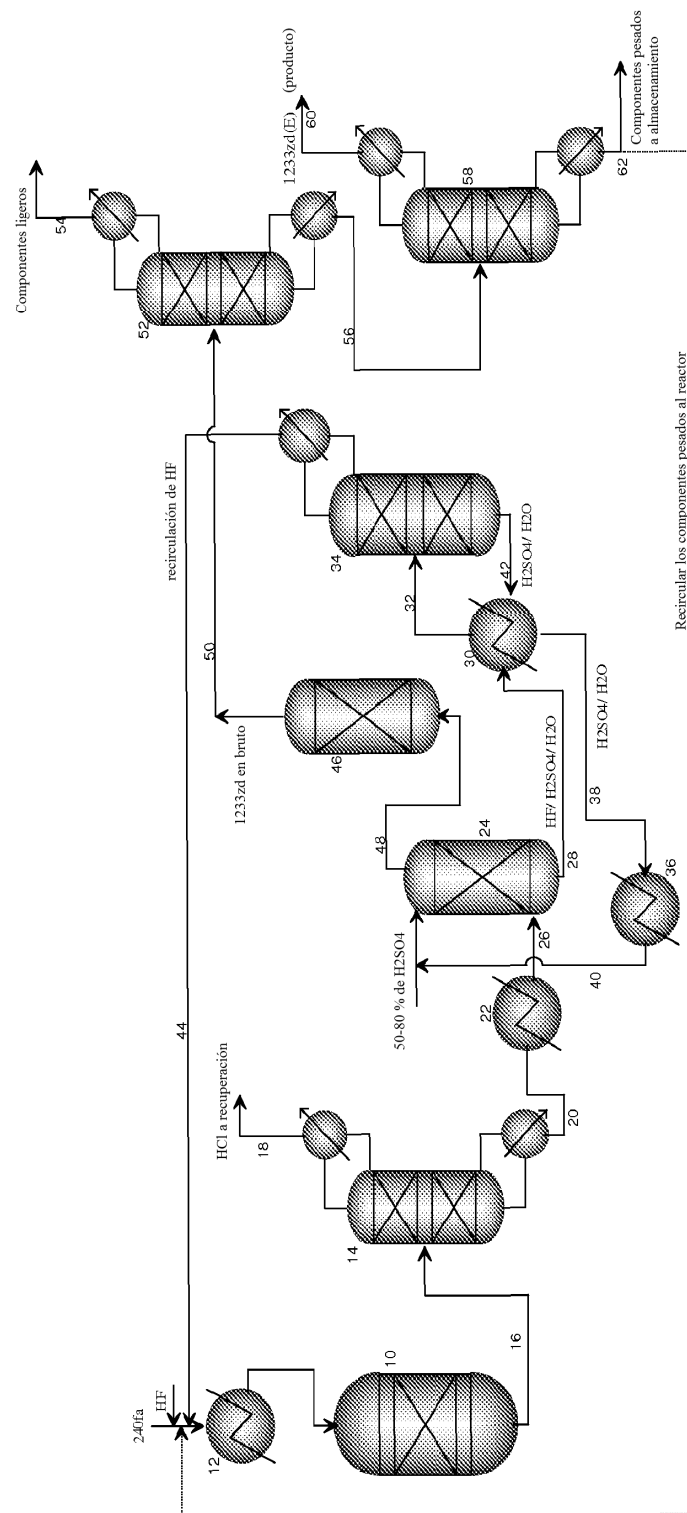


FIG. 5

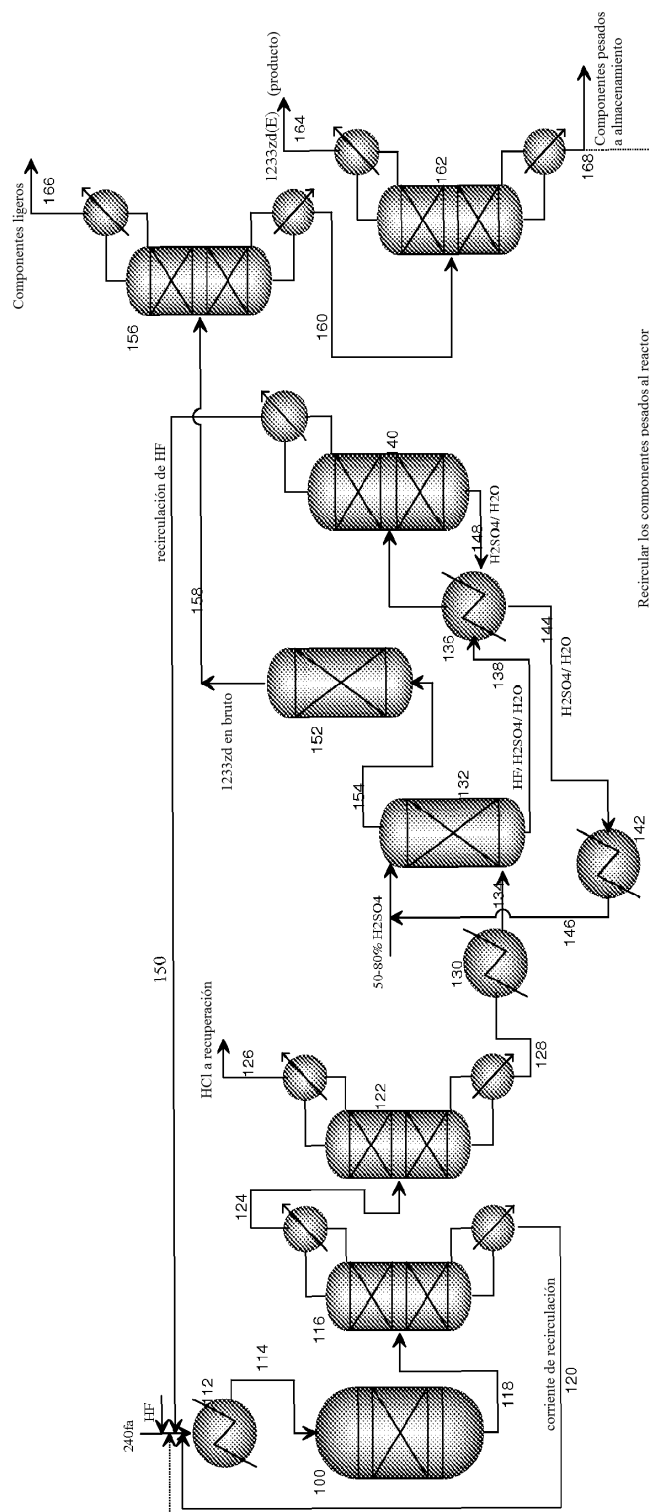


FIG. 6

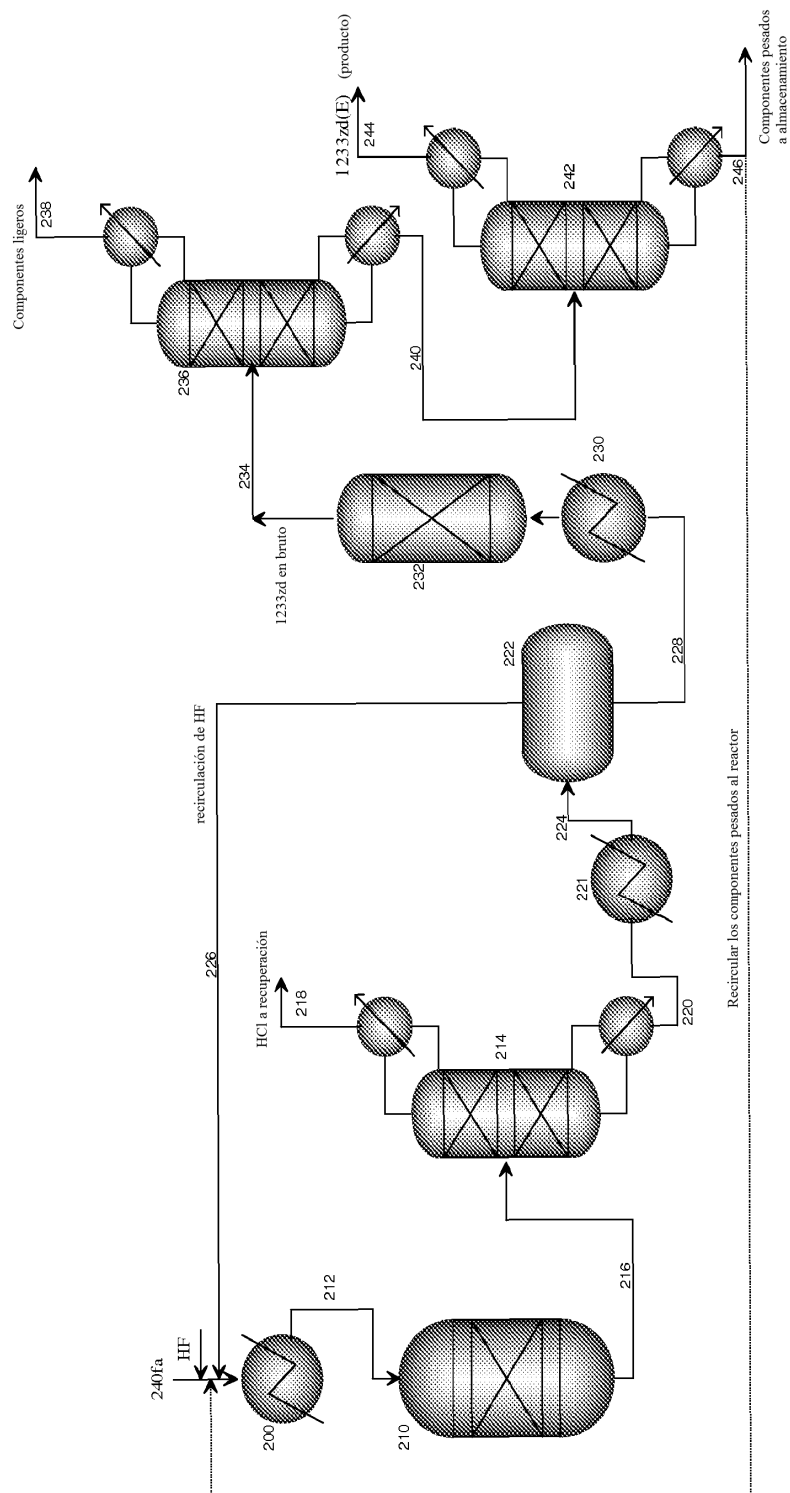


FIG. 7

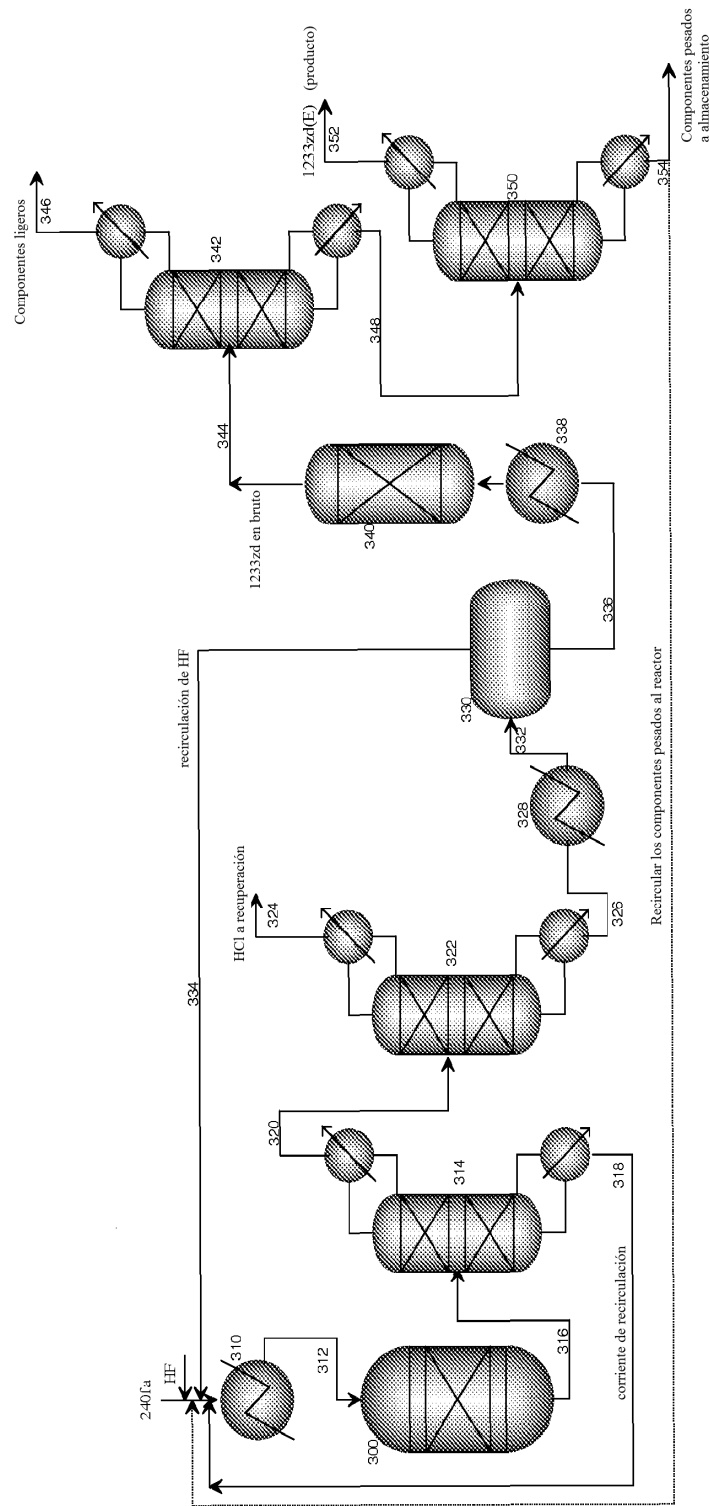


FIG. 8