

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 226**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/386** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

**B01D 3/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2013 E 19152628 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3511312**

54 Título: **Proceso para la eliminación de un contaminante de una hidroclorofluoroolefina por destilación extractiva**

30 Prioridad:

**02.03.2012 US 201261605883 P**

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

**11.03.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WISMER, JOHN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 811 226 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 para la eliminación de un contaminante de una hidroclorofluoroolefina por destilación extractiva

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un método para extraer y eliminar contaminantes, como el triclorofluorometano (R11), de una mezcla que contiene una hidroclorofluoroolefina, como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd (E)).

**Antecedentes de la invención**

10 Los compuestos que contienen cloro, como los clorofluorocarbonos (CFC), se consideran perjudiciales para la capa de ozono de la Tierra. Por lo tanto, se han investigado compuestos que no dañan el medio ambiente, pero también poseen las propiedades necesarias para funcionar como refrigerantes, disolventes, agentes de limpieza, agentes de soplado de espumas, propulsores de aerosol, medios de transferencia de calor, dieléctricos, agentes de extinción de incendios, esterilizantes y fluidos de trabajo de ciclo de energía. Las olefinas fluoradas, especialmente aquellas que contienen uno o más hidrógenos en la molécula (referidas en la presente memoria como hidrofluoroolefinas (HFO)) se están considerando para uso en algunas de estas aplicaciones, como en la refrigeración así como en los procesos para preparar fluoropolímeros. En particular, el trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd (E)) es un refrigerante potencial y un compuesto de soplado de espuma que tiene un potencial de agotamiento de ozono (ODP, por sus siglas en inglés) insignificante y un bajo potencial de calentamiento global (GWP, por sus siglas en inglés). De hecho, el ODP del 1233zd (E) se ha medido en 0,00034.

20 La materia prima 1233zd(E) está generalmente contaminado con tetracloruro de carbono, sin embargo, que es uno de los compuestos precursores del 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa). En un reactor de fluoración, el tetracloruro de carbono se fluorará a R11. El R11 tiene un punto de ebullición de 23,8 °C y el 1233zd(E) tiene un punto de ebullición de 18,5 °C. Los intentos de separar el R11 del 1233zd(E) por destilación no tuvieron éxito, lo que indica la presencia de un azeótropo o un casi azeótropo. Un contaminante, como el R11, que tiene un ODP de 1,0, puede disminuir considerablemente el potencial de agotamiento de ozono del compuesto. Por ejemplo, si el 1233zd(E) está contaminado solamente con 1000 ppm de R11, su ODP aumentaría de 0,00034 a 0,00134. Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de 1233zd(E) en forma no contaminada o purificada y un método de separación mediante el cual producirlo.

**Sumario de la invención**

El alcance de la invención viene definido por las reivindicaciones. Cualquier referencia de la descripción a realizaciones más generales es sólo una referencia.

30 Los métodos de acuerdo con la presente invención proporcionan métodos de destilación extractiva adecuados para separar un contaminante de una hidroclorofluoroolefina. En particular, los métodos y el proceso descritos en la presente memoria proporcionan una manera efectiva de separar un contaminante de una mezcla que no puede separarse por destilación convencional. Por ejemplo, el 1233zd (E) y el R11 no se pueden separar por destilación convencional, pero los métodos de destilación extractiva descritos en la presente memoria que usan un compuesto clorado se pueden usar para extraer el R11 de la 1233zd (E).

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, un método para eliminar un contaminante de una hidroclorofluoroolefina incluye extraer un clorofluorocarbono de una mezcla que comprende una hidroclorofluoroolefina y el clorofluorocarbono usando destilación extractiva en presencia de un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una hidroclorofluoroolefina purificada, donde el contaminante comprende triclorofluorometano (R11).

40 Según otra realización de la presente invención, un método para eliminar un contaminante de una hidroclorofluoroolefina que incluye la extracción de triclorofluorometano (R11) de una mezcla que comprende triclorofluorometano (R11) y trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) usando destilación extractiva en presencia de un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno purificada (1233zd(E)).

45 Según otra realización de la presente invención un proceso de destilación que incluye alimentar una mezcla de alimentación que comprende una hidroclorofluoroolefina que comprende un contaminante a una primera columna de destilación extractiva y extraer el contaminante de la mezcla de alimentación en la primera columna de destilación extractiva que usa un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una corriente de cabeza que comprende una hidroclorofluoroolefina purificada y una corriente de fondo que comprende el contaminante y el disolvente de extracción, donde el contaminante comprende triclorofluorometano (R11). Se puede emplear una segunda etapa por la cual la corriente de fondo se alimenta a una segunda columna de destilación y el contaminante se separa del disolvente de extracción en la segunda columna de destilación para formar una segunda corriente de cabeza que comprende el contaminante y una segunda corriente de fondo que comprende el disolvente de extracción. Si se desea, la segunda corriente de fondo que comprende el disolvente de extracción se puede reciclar después a la primera columna de destilación que se usará en la primera columna de destilación, es decir, el proceso de destilación extractiva.

Según otra realización de la presente invención, un proceso de destilación que incluye la alimentación de una mezcla de alimentación que comprende triclorofluorometano (R11) y trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) a una primera columna de destilación extractiva y la extracción del triclorofluorometano (R11) de la mezcla de alimentación en la primera columna de destilación extractiva que usa un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una corriente de cabeza que comprende un trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno purificado (1233zd(E)) y una corriente de fondo que comprende el triclorofluorometano (R11) y el disolvente de extracción. Opcionalmente, la corriente de fondo se puede alimentar a una segunda columna de destilación, y el triclorofluorometano (R11) se puede separar del disolvente de extracción en la segunda columna de destilación para formar una segunda corriente de cabeza que comprende el triclorofluorometano (R11) y una segunda corriente de fondo que comprende el disolvente de extracción. El disolvente de extracción se puede reciclar según sea necesario en la primera columna de destilación extractiva.

### Breve descripción del dibujo

La invención puede entenderse adicionalmente por referencia a un dibujo en el que la Figura 1 representa un diagrama de flujo de un proceso de destilación extractiva de acuerdo con la invención.

### Descripción detallada de la invención

Los aspectos de la presente invención incluyen métodos y procesos para destilar hidroclorofluoroolefinas, como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)), y eliminar contaminantes, como triclorofluorometano (R11) de los mismos.

Según una realización de la presente invención, un método para eliminar un contaminante de una hidroclorofluoroolefina que incluye la extracción de un clorofluorocarbono (como el triclorofluorometano (R11)) de una mezcla que comprende una hidroclorofluoroolefina (como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E))) y el clorofluorocarbono (por ejemplo, R11) usando destilación extractiva en presencia de un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una hidroclorofluoroolefina purificada (por ejemplo, 122zd purificado (E)).

Como se usa en la presente memoria, HCC designa hidroclorocarbonos, CFC designa clorofluorocarbonos y HCFO designa hidroclorofluoroolefinas. Cada especie puede ser discutida indistintamente con respecto a su fórmula química, nombre químico, nombre común abreviado, etc. Por ejemplo, el trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno puede ser designado como 1233zd(E). Además, algunos compuestos pueden describirse con respecto a sus designaciones ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers). La Tabla 1 proporciona una lista representativa.

Tabla 1

1,1,1,3,3-pentacloropropano	$C_3H_3Cl_5$	HCC-240fa	240fa
triclorofluorometano	$CCl_3F$	CFC-11	R11
trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (también conocido como trans 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno)	$C_3H_2ClF_3$	HCFO-1233zd(E)	1233zd(E) o E-1233zd

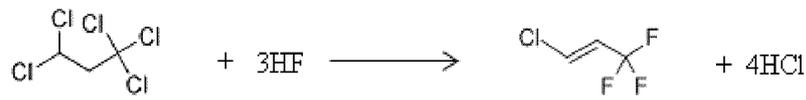
Cada compuesto descrito en la presente memoria, a menos que se designe de otro modo, incluye sus diferentes isómeros y estereoisómeros, incluidos todos los isómeros configuracionales individuales, estereoisómeros individuales y cualquier combinación de los mismos en cualquier relación.

La presente invención incluye un método para eliminar un contaminante de una hidroclorofluoroolefina. Las hidroclorofluoroolefinas, como 1233zd(E), a menudo se contaminan con reactivos o productos intermedios formados durante su producción. Por ejemplo, la fabricación de 1233zd(E) normalmente usa 1,1,1,3,3 pentacloropropano (240fa) como materia prima. El 240fa suele estar contaminado con tetracloruro de carbono, que es uno de los compuestos precursores del 240fa. En un reactor de fluoración, el tetracloruro de carbono se fluorará a R11. Como se discutió anteriormente, un contaminante, como el R11, que tiene un ODP de 1,0, puede disminuir considerablemente el potencial de agotamiento de ozono del compuesto. Por ejemplo, si el 1233zd(E) estuviera contaminado con solo 1000 ppm de R11, su ODP aumentaría de 0,00034 a 0,00134. Por consiguiente, es conveniente separar y eliminar el contaminante de la hidroclorofluoroolefina, por ejemplo, para producir 1233zd(E) en forma no contaminada o purificada y mejorar y disminuir su potencial de agotamiento de ozono. Por consiguiente, el contaminante puede incluir cualquier compuesto o compuesto precursor que permanezca en la hidroclorofluoroolefina. En una realización particular donde el 1233zd(E) es la hidroclorofluoroolefina, el contaminante puede comprender triclorofluorometano (R11).

El método puede incluir la extracción de un clorofluorocarbono (un contaminante como triclorofluorometano (R11)) de una mezcla que comprende una hidroclorofluoroolefina (como trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E))) y el clorofluorocarbono (por ejemplo, R11). La mezcla se puede obtener de cualquier fuente adecuada. Por ejemplo, la

hidroclorofluoroolefina se puede obtener directamente después de la síntesis y la hidroclorofluoroolefina se puede sintetizar mediante cualquier método y técnica adecuados conocidos por un experto en la técnica.

5 Por ejemplo, el 1233zd(E) se puede obtener a partir de una reacción de fluoración. En una realización, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano (240fa) y/o el 1,1,3,3-tetracloropropeno (1230za) se fluoran para formar trans 1233zd (1233zd(E)) y/o cis 1233zd (1233zd(Z)). Por ejemplo, se puede describir la reacción en la que 240fa se flaura a 1233zd(E) de la siguiente manera:



10 Si es necesario, el 1233zd(E) puede separarse del 1233zd(Z) usando cualquier técnica conocida por un experto en la técnica. La reacción de fluoración puede ser en fase gaseosa o líquida y puede catalizarse o no catalizarse. Los catalizadores de fluoración adecuados pueden ser seleccionados por un experto en la técnica, como  $TiCl_4$ ,  $TiF_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnF_4$ ,  $SbF_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $SbF_xCl_y$  ( $x+y=5$ ), o similar.

15 Las reacciones descritas en la presente memoria pueden realizarse en cualquier recipiente de reacción o reactor adecuado. El recipiente o reactor puede ser de cualquier tipo, forma y tamaño adecuados. Por ejemplo, el reactor puede ser un reactor de lecho catalítico fijo o fluido, un reactor tubular, etc. Las reacciones pueden llevarse a cabo de manera discontinua (por lotes), continua o cualquier combinación de éstas. Las reacciones pueden realizarse usando una amplia variedad de parámetros de proceso y condiciones de proceso fácilmente reconocibles para un experto en la técnica, basándose en las enseñanzas proporcionadas en la presente memoria.

20 Las condiciones de operación y los tiempos de residencia de los reactivos en el reactor deberían ser suficientes para que las reacciones tengan lugar con un rendimiento aceptable (incluida la eficiencia de conversión y la selectividad), que puede determinarse en función de las condiciones de operación adoptadas. La presión de reacción puede ser subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. Si se usa un catalizador durante la reacción y el catalizador se desactiva con el tiempo, puede reemplazarse o regenerarse usando cualquier técnica adecuada conocida en la técnica.

25 El contaminante (por ejemplo, triclorofluorometano (R11)) se puede extraer usando destilación extractiva en presencia de un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una hidroclorofluoroolefina purificada (por ejemplo, 1233zd(E) purificada). La hidroclorofluoroolefina pura, purificada o no contaminada contiene menos contaminante que la alimentación que comprende la hidroclorofluoroolefina. Por ejemplo, el 1233zd(E) purificado puede comprender hasta un 30% menos, hasta un 50% menos, hasta un 75% menos, o hasta un 100% menos que la cantidad de contaminante presente en la materia prima. Preferiblemente, no queda nada o solo quedan cantidades insignificantes del (de los) contaminante(s) y se obtiene un producto de hidroclorofluoroolefina pura (por ejemplo, el 1233zd(E) purificado comprende aproximadamente 500 ppm o menos, preferiblemente 300 ppm o menos, más preferiblemente 200 ppm o menos, lo más preferiblemente 100 ppm o menos del clorofluorocarbono).

30 Como se usa en la presente memoria, "destilación extractiva" incluye una operación de proceso (por ejemplo, vapor-líquido o líquido-líquido) que usa un tercer componente, o disolvente de separación, para llevar a cabo una separación química. El agente de extracción crea o mejora la diferencia de volatilidad entre los componentes que se separan y no forma un azeótropo con los otros componentes en la mezcla. Esto permite que una nueva mezcla de tres partes se separe por destilación normal. El componente original con la mayor volatilidad se separa como el producto superior o el destilado (por ejemplo, 1233zd (E)). El producto de fondo consiste en una mezcla del disolvente de extracción y el otro componente (por ejemplo, disolvente de extracción más R11), que puede separarse nuevamente porque el disolvente no forma un azeótropo con el contaminante (por ejemplo, R11). El producto de fondo se puede separar por cualquier método adecuado conocido en la técnica (por ejemplo, la separación se puede llevar a cabo por destilación, separación por membrana, adsorción y similares).

35 Como se usa en la presente memoria, "agente de extracción", "disolvente de separación" o "disolvente de extracción" se pueden usar de manera intercambiable para definir un disolvente que es relativamente no volátil, tiene un alto punto de ebullición y es miscible con la hidroclorofluoroolefina contaminada, pero no forma una mezcla azeotrópica. El disolvente de extracción comprende un compuesto clorado. Por ejemplo, el disolvente de extracción puede comprender un organocloruro, un hidrocarburo clorado o cloroalcano. En particular, el disolvente de extracción puede comprender un compuesto orgánico que contenga al menos un átomo de cloro unido mediante enlace covalente. Preferiblemente, el disolvente de extracción comprende un organocloruro que comprende al menos tres átomos de cloro (p. ej., tres o cuatro átomos de cloro). El disolvente de extracción puede, por ejemplo, comprender uno o dos átomos de carbono. Cuando el disolvente de extracción contiene dos o más átomos de carbono, el disolvente puede ser saturado o insaturado. En una realización, el disolvente de extracción no contiene ningún elemento que no sea carbono, cloro y, opcionalmente, hidrógeno. En una realización ejemplar, el disolvente de extracción comprende un organocloruro seleccionado del grupo que consiste en tricloroetileno ( $C_2HCl_3$ ) (TCE), tetracloruro de carbono o tetraclorometano ( $CCl_4$ ), cloroformo ( $CHCl_3$ ), 1,1,1-tricloroetano ( $CH_3CCl_3$ ), y mezclas de los mismos.

55 El disolvente de extracción se puede seleccionar en base al punto de ebullición del disolvente en relación con el punto de ebullición del contaminante. Por ejemplo, el R11 tiene un punto de ebullición de 23,8 °C. En una realización, el

5 disolvente puede seleccionarse para que tenga un punto de ebullición significativamente mayor que el de R11 pero no tan grande que no pueda destilarse bajo una presión positiva. Por consiguiente, los disolventes de extracción adecuados pueden tener un punto de ebullición normal de aproximadamente 60 °C o mayor. Por ejemplo, el punto de ebullición normal puede ser entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 100 °C o entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 90 °C. Los puntos de ebullición normales de los disolventes adecuados incluyen tricloroetileno (nbp = 88 °C), tetracloruro de carbono (nbp = 76,8 °C), cloroformo (nbp = 61,2 °C) y 1,1,1-tricloroetano (74,1 °C), por ejemplo.

10 La cantidad de disolvente de extracción debe ser adecuada para proporcionar una destilación extractiva eficiente y efectiva. La cantidad de disolvente de extracción puede seleccionarse por un experto en la técnica basándose en la cantidad de hidroclorofluoroolefina presente en la materia prima. Por ejemplo, la cantidad de disolvente de extracción puede basarse en una relación en peso del disolvente de extracción a la materia prima de hidroclorofluoroolefina. En una realización de la invención, una relación en peso del disolvente de extracción/1233zd(E) es aproximadamente 0,1 a 10, preferiblemente aproximadamente 1 a 8, más preferiblemente aproximadamente 1 a 5, lo más preferiblemente aproximadamente 1 a 3.

15 La destilación extractiva se puede realizar en cualquier condición adecuada (por ejemplo, temperaturas y presiones) usando un equipo adecuado (por ejemplo, una columna de destilación) conocida por un experto en la técnica. Por ejemplo, la destilación extractiva puede llevarse a cabo a temperatura y presión estándar. Alternativamente, la destilación extractiva puede llevarse a cabo a vacío o presión positiva usando temperaturas que varían de aproximadamente 26 °C a aproximadamente 120 °C. La destilación extractiva se puede realizar de manera discontinua (por lotes), continua o cualquier combinación de éstas. La columna de destilación puede contener bandejas y/o puede estar empaquetada (por ejemplo, con un material de empaque inerte como cuentas de vidrio o piezas metálicas, como anillos Raschig) o desempaquetada. El empaquetamiento puede ser aleatorio o estructurado. Por ejemplo, el empaquetamiento estructurado puede incluir láminas de metal corrugado o filamentos de metal tejido. El empaquetamiento puede colocarse a lo largo de toda la columna, debajo del punto de alimentación, o sobre alguna otra área a lo largo de la columna, por ejemplo.

25 Según una realización de la presente invención, un método para eliminar un contaminante de una hidroclorofluoroolefina que incluye la extracción de triclorofluorometano (R11) de una mezcla que comprende el triclorofluorometano (R11) y trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) usando destilación extractiva en presencia de un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno purificado (1233zd(E)).

30 Según otra realización de la presente invención, un proceso de destilación que incluye alimentar una mezcla de alimentación que comprende una hidroclorofluoroolefina que comprende un contaminante a una primera columna de destilación; y extraer el contaminante de la mezcla de alimentación en la primera columna de destilación usando un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una corriente de cabeza que comprende una hidroclorofluoroolefina purificada y una corriente de fondo que comprende el contaminante y el disolvente de extracción.

35 Una realización representada en la Figura 1 muestra una primera columna C101, que combina una alimentación (corriente 1) con suficiente disolvente (corriente 6 y corriente de reciclado opcional 2) para proporcionar un portador para el R11. La corriente de alimentación 1 puede comprender una mezcla que comprende la hidroclorofluoroolefina y el contaminante (por ejemplo, 1233zd(E) y R11). Como se indicó anteriormente, se puede seleccionar una relación en peso adecuada de disolvente de extracción a 1233zd(E) (por ejemplo, aproximadamente 0,1 a 10) para alimentar a la columna de destilación. El 1233zd(E) puro (vapor 3) es la cabeza de la primera columna C101, mientras que el disolvente de extracción que contiene R11 es la parte de fondo (corriente 4).

45 La materia prima y el disolvente de extracción se pueden introducir en cualquier punto adecuado de la columna de destilación en cualquier forma adecuada (por ejemplo, fase líquida o gaseosa). Por ejemplo, tanto la materia prima como el disolvente de extracción pueden introducirse en el centro de la columna de destilación o en algún otro punto a lo largo de la columna.

50 Después del proceso de destilación extractiva, se pueden emplear uno o más (por ejemplo, una serie) procesos de destilación o separación. Por ejemplo, la corriente de fondo de la primera columna de destilación se puede alimentar a una segunda columna de destilación, y el contaminante se puede separar del disolvente de extracción en la segunda columna de destilación para formar una segunda corriente de cabeza que comprende el contaminante y una segunda corriente de fondo que comprende el disolvente de extracción. La segunda corriente de cabeza también puede incluir cantidades sustanciales de la alimentación a la segunda columna de destilación (por ejemplo, hidroclorofluoroolefina remanente y disolvente). Por ejemplo, la segunda corriente de cabeza puede contener más alimentación que contaminante mientras aún funciona de manera eficiente para extraer el contaminante durante la destilación.

55 Así, en una realización, la destilación extractiva incluye dos columnas de destilación en serie (una primera destilación extractiva y una segunda destilación normal). El 1233zd(E) se alimenta en la corriente 1. El disolvente puede incluirse tanto en la corriente 1 como alimentarse como su propia corriente 2, normalmente en un punto de alimentación por encima de la corriente 1. La realización representada en la Figura 1 muestra que la corriente de fondo (corriente 4) de la primera columna C101 de destilación extractiva pasa a ser la alimentación de la segunda columna C102 de

recuperación de disolvente. La segunda columna C102 elimina el R11 como cabeza (corriente 5, que también contiene alimentación a la segunda columna C102 de recuperación de disolvente) y recupera el disolvente de extracción regenerado (corriente 6). Opcionalmente, el disolvente de extracción de la segunda corriente 6 de fondo se recicla a la primera columna C101 de destilación para ser usado en el proceso de destilación extractiva en la misma.

5 También se prevé que pueden emplearse destilaciones o separaciones adicionales según sea necesario para alcanzar la pureza deseada para cada una de las corrientes de producto/desecho. Por ejemplo, cada una de la(s) corriente(es) de cabeza se puede(n) destilar/separar adicionalmente para eliminar cualquier contaminante residual, hidroc fluoruroolefina o disolvente de extracción y/o la corriente de fondo se puede destilar/separar adicionalmente para mejorar la pureza del disolvente de extracción, si fuera necesario.

10 Según una realización de la invención un proceso de destilación incluye:

(a) alimentar una mezcla de alimentación que comprende triclorofluorometano (R11) y trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) a una primera columna de destilación;

15 (b) extraer el triclorofluorometano (R11) de la mezcla de alimentación en la primera columna de destilación usando un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado para formar una corriente de cabeza que comprende un trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)) purificado y una corriente de fondo que comprende el triclorofluorometano (R11) y el disolvente de extracción;

(c) alimentar la corriente de fondo a una segunda columna de destilación; y

20 (d) separar el triclorofluorometano (R11) del disolvente de extracción en la segunda columna de destilación para formar una segunda corriente de cabeza que comprende el triclorofluorometano (R11) y una segunda corriente de fondo que comprende el disolvente de extracción.

25 Los métodos y procesos descritos en la presente memoria proporcionan una destilación extractiva adecuada para separar un contaminante, como R11, de una hidroc fluoruroolefina, como 1233zd(E), que no podría separarse fácilmente mediante técnicas de destilación convencionales. Por lo tanto, se puede obtener y usar una hidroc fluoruroolefina purificada, como 1233zd(E), que tenga un potencial reducido de agotamiento de ozono y un bajo potencial de calentamiento global para aplicaciones como un refrigerante, un compuesto de soplado de espuma o similares.

**Ejemplos**

**Ejemplo comparativo 1**

30 Se alimentó una muestra de 1233zd(E) al centro de una columna de destilación. Debajo del punto de alimentación había un empaquetamiento Goodloe de 2,5 metros (8 pies de 3 pulgadas) de diámetro. Una sección idéntica de empaquetamiento se extendió a 2,4 metros (8 pies) por encima del punto de alimentación. La columna se remató en el extremo con un condensador de reflujo parcial de 0,65 metros cuadrados (7 pies cuadrados). La velocidad de alimentación a la columna fue de 14,5 kg (32 libras) por hora y la velocidad de reflujo fue de 54,4 kg (120 libras) por hora. La velocidad de destilado (cabeza) fue de 16,3 kg (30 libras) por hora y la velocidad de fondo fue de 0,9 kg (2 libras) por hora. La presión de destilación fue de 0,38 MPa (3,8 bar, 55 psig). Se obtuvo el siguiente análisis para las corrientes respectivas:

Tabla 1				
	Alimentación	Cabeza	Fondo	
	----- wt% -----			
1233zd(E)	99,8720	99,7758	99,8765	
R11	0,0785	0,0721	0,0831	
Otro	0,0495	0,1521	0,0404	

El ejemplo en la Tabla 1 muestra una reducción de 8.9% en el contenido de R11 en una recuperación de 93.75% de 1233zd(E).

**Ejemplo 2**

40 El equipo descrito anteriormente en el Ejemplo comparativo 1 se usó para llevar a cabo una destilación extractiva usando tricloroetileno (TCE) como un disolvente de extracción. La corriente de alimentación de 1233zd(E) (Corriente

## ES 2 811 226 T3

1) se alimentó a una velocidad de 9,7 kg (20 libras) por hora, la corriente de alimentación de TCE (Corriente 2) se alimentó a una velocidad de 16,3 kg (30 libras) por hora, la velocidad de la corriente de destilado de cabeza (Corriente 3) fue de 8,2 kg (18 libras) por hora y el caudal de la corriente de fondo (Corriente 4) fue de 14,5 kg (32 libras) por hora. La velocidad de reflujo fue de 45,3 kg (100 libras) por hora y la presión de columna fue de 0,25 MPa (2,5 bar, 36 psig). En el momento en que se tomaron las muestras para el análisis, la temperatura del calderín fue de 114,6 °C y la parte superior de la columna debajo del condensador fue de 53 °C. La capacidad volumétrica del calderín fue de aproximadamente 18,1 kg (40 libras) de TCE líquido, lo que hizo difícil alcanzar un estado estacionario en un tiempo de ejecución razonable. La relación en peso de disolvente de extracción a 1233zd(E) fue de 1,5 a 1. El punto de alimentación de 1233zd estaba en el centro de la columna a través de un intercambiador de calor calentado con vapor. El disolvente TCE se alimentó a temperatura ambiente en un punto a medio camino entre la parte superior de la columna y el centro de la columna. La relación de reflujo de la columna fue de 5,55 basada en el destilado. Las muestras se tomaron 2,5 horas después de la carga inicial a la columna. Hubo una reducción del 49 % en el contenido de R11 con una recuperación del 90 % de 1233zd(E). La Tabla 2 resume los resultados. El balance de materia muestra que solo el 95 % del 1233zd(E) y el 80 % del R11 introducidos en el sistema se contabilizaron en el efluente. Esto significa que el sistema aún no había alcanzado aún condiciones de estado estacionario. No obstante, los datos muestran la mejora de R11 con respecto a 1233zd en el fondo (de 0,22 % en alimentación a 1,38 % basado en F1233zd) y la eliminación de R11 de la cabeza mediante destilación extractiva.

Tabla 2				
	1233zd	TCE	Cabeza	Fondo
	Alimentación	Alimentación	1233ZD	
----- wt% -----				
TCE	0,0000	99,4	0,0000	95,6836
F1233zd	99,6660		99,7876	3,4132
R11	0,2215		0,1131	0,0472
Otro	0,1125	0,6	0,0993	0,8560

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso de destilación que comprende:  
5 alimentar una mezcla de alimentación que comprende una hidroclorofluoroolefina que comprende un contaminante a una primera columna de destilación; y  
10 extraer el contaminante de la mezcla de alimentación en la primera columna de destilación usando un disolvente de extracción que comprende un compuesto clorado seleccionado del grupo que consiste en tricloroetileno, tetracloruro de carbono, cloroformo, 1,1,1-tricloroetano y mezclas de los mismos para formar una corriente de cabeza que comprende una hidroclorofluoroolefina purificada y una corriente de fondo que comprende el contaminante y el disolvente de extracción; en el que el contaminante comprende triclofluorometano (R11).
2. Un proceso según la reivindicación 1, que además comprende:  
15 alimentar la corriente de fondo a una segunda columna de destilación; y  
separar el contaminante del disolvente de extracción en la segunda columna de destilación para formar una segunda corriente de cabeza que comprende el contaminante y una segunda corriente de fondo que comprende el disolvente de extracción.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la hidroclorofluoroolefina comprende trans-1,1,1-trifluoro-3-cloro-2-propeno (1233zd(E)).  
20
4. Un proceso según la reivindicación 2, en el que el disolvente de extracción de la segunda corriente de fondo se recicla a la primera columna de destilación.

Fig 1

