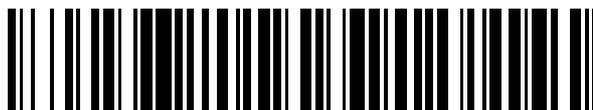


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 571**

51 Int. Cl.:

C07C 17/10 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/275 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/01 (2006.01)
C07C 21/04 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 13184308 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2687504**

54 Título: **Métodos para fabricar hidrocarburos clorados**

30 Prioridad:

19.12.2007 US 14981 P

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

27.01.2016

73 Titular/es:

**OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION
(100.0%)
5005 LBJ Freeway, Suite 2200
Dallas, TX 75244, US**

72 Inventor/es:

**WILSON, RICHARD L.;
KLAUSMEYER, RODNEY L.;
DAWKINS, JOHN LEE;
ROHRBACK, DANIEL D.;
STRATHE, JAMES S. y
BRANAM, LLOYD B.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 557 571 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

Métodos para fabricar hidrocarburos clorados

Campo de la técnica

5 Esta invención se refiere a métodos de fabricación de cloropropenos y de cloropropanos, y más particularmente a la fabricación de 1,1,2,3-tetracloropropeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropeno.

Antecedentes

10 Los hidrocarburos clorados son útiles como materias primas para la fabricación de refrigerantes, agentes de soplado de poliuretanos, biocidas, y polímeros. El 1,1,2,3-tetracloropropeno, por ejemplo, es un producto comercialmente disponible usado como materia prima para el herbicida Trialato (S-(2,3,3-trichloro-2-propenil) bis(1-metiletil)carbamato). El 1,1,1,2,3-pentacloropropeno se puede usar como un intermedio para la fabricación del 1,1,2,3-tetracloropropeno. Los métodos para la fabricación del 1,1,2,3-tetracloropropeno se describen en la técnica, incluyendo en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.535.194 y en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.650.914.

15 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número US-A 2.478.008 se refiere a un proceso para producir un pentacloropropeno sólido y, más específicamente, describe un proceso para producir un pentacloropropeno sólido que contiene un producto en el que predomina un isómero de pentacloropropeno sólido que tiene un punto de fusión de aproximadamente 180°C y del que dicho isómero se puede separar, el cual comprende introducir cloro en 1,1,1,2-tetracloropropeno en fase líquida en presencia de radiación de luz actínica a una temperatura inferior a aproximadamente 65°C para sustituir un átomo de hidrógeno de dicho tetracloropropeno por un átomo de cloro y para producir dicho isómero de pentacloropropeno, y después recuperar el producto sólido que contiene dicho isómero de pentacloropropeno sólido de la mezcla de reacción.

20 H. W. Davis y A. M. Whaley (J. Am. Chem. Soc., 1951, 73 (5), pág. 2361-2361) describen la preparación de 1,1,1,3,3,3-hexacloropropeno y un proceso para preparar 1,1,1,2,3-pentacloropropeno a partir de 1,1,1,2-tetracloropropeno usando cloruro férrico y cloro.

25 G. M. Shakhnazaryan et al. (Journal of Organic Chemistry de la URSS, vol. 4, 1 de enero de 1968, páginas 1527-1532) describen la síntesis y reacciones de los ácidos tetrahidro-5-oxo-2-furoicos sustituidos en posición 4 y la deshidrocloración de tetracloropropeno para dar 1,1,3-tricloropropeno en presencia de FeCl₃ y ZnCl₂.

A.L. Henne y A.M. Whaley (J. Am. Chem. Soc., 1942, 64 (5), págs. 1157-1159) describen la preparación y cloración dirigida de 1,1,1-trifluoropropeno.

Resumen

30 La presente solicitud describe nuevos métodos de fabricación de hidrocarburos clorados tales como el 1,1,2,3-tetracloropropeno y el 1,1,1,2,3-pentacloropropeno. Estos hidrocarburos clorados se pueden usar, por ejemplo, como materias primas para producir fluorocarbonos. El 1,1,1,2,3-pentacloropropeno se puede usar como un intermedio para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno. Los métodos pueden proporcionar una eficiencia mejorada y proporcionar sinergia en las combinaciones de las reacciones químicas.

35 En particular, la invención proporciona un proceso para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropeno, el proceso comprende: calentar una mezcla de reacción que comprende 1,1,1,3-tetracloropropeno, cloruro férrico y cloro para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropeno. En una realización, el proceso comprende además deshidroclorar 1,1,1,2,3-pentacloropropeno para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno.

40 En una realización, los sistemas y métodos descritos en esta memoria incluyen un proceso para preparar 1,1,1,2,3-pentacloropropeno, el proceso comprende calentar 1,1,1,3-tetracloropropeno en presencia de cloruro férrico y cloro para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropeno.

45 En otra realización, los sistemas y métodos descritos en la presente memoria incluyen la fabricación del 1,1,2,3-pentacloropropeno, que incluye la deshidrocloración del 1,1,1,2,3-pentacloropropeno en una zona de reacción en presencia de cloruro férrico para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno, en donde el 1,1,2,3-pentacloropropeno y el cloruro de hidrógeno se retiran sustancialmente de forma continua de la zona de reacción a medida que se forman, a través de destilación.

50 En otra realización, los sistemas y métodos descritos en la presente memoria incluyen un proceso para la fabricación de 1,1,2,3-tetracloropropeno, que incluye (i) hacer reaccionar 1,1,1,3-tetracloropropeno con cloro en presencia de cloruro férrico para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropeno sin refinar; (ii) alimentar 1,1,1,2,3-pentacloropropeno sin refinar en una zona de reacción, para transformar el 1,1,1,2,3-pentacloropropeno sin refinar en 1,1,2,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno por deshidrocloración, en donde el 1,1,2,3-tetracloropropeno y el cloruro de hidrógeno se retiran de la zona de reacción durante el curso de la reacción de deshidrocloración, realizándose

preferiblemente la alimentación y la extracción sustancialmente de manera continua; y (iii) recoger el 1,1,2,3-tetracloropropeno.

5 En otra realización, los sistemas y métodos descritos en la presente memoria incluyen la fabricación del 1,1,2,3-tetracloropropeno, que incluye (i) hacer reaccionar tetracloruro de carbono con etileno en presencia de cloruros de hierro, metal de hierro, y un fosfato de trialquilo en una primera zona de reacción para producir un efluente de reactor que contiene 1,1,1,3-tetracloropropeno; (ii) destilar dicho efluente de reactor para producir una corriente de la cabeza de destilación y una corriente de colas de destilación, comprendiendo la corriente de la cabeza de destilación una disolución de 1,1,1,3-tetracloropropeno sin refinar que comprende tetracloruro de carbono que no ha reaccionado y cero o más de contaminantes de bajo punto de ebullición, y comprendiendo la corriente de las colas de destilación 1,1,1,3-tetracloropropeno, metal de hierro, compuestos de hierro, uno o más componentes de catalizador que contienen fósforo, y subproductos de alto punto de ebullición; (iii) hacer reaccionar en una segunda zona de reacción la corriente de la cabeza de destilación con cloro en presencia de cloruro férrico para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropeno líquido sin refinar; (iv) alimentar producto sin refinar procedente de (iii) a la tercera zona de reacción, que es parte de un proceso de destilación reactiva, comprendiendo el equipo de proceso de destilación reactiva una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación, para transformar el 1,1,1,2,3-pentacloropropeno sin refinar en cloruro de hidrógeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno, en donde el cloruro de hidrógeno y el 1,1,2,3-tetracloropropeno se retiran de forma continua de la zona de reacción, y (v) recuperar el producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno purificado.

20 En otra realización, los sistemas y métodos descritos en la presente memoria incluyen la fabricación del 1,1,2,3-tetracloropropeno, que incluye: (i) hacer reaccionar tetracloruro de carbono con etileno en presencia de cloruros de hierro, metal de hierro, y fosfato de trialquilo, para producir un efluente de reactor que comprende 1,1,1,3-tetracloropropeno; (ii) destilar dicho efluente de reactor para producir una corriente de la cabeza de destilación y una corriente de las colas de destilación, comprendiendo la corriente de la cabeza de destilación una primera disolución de 1,1,1,3-tetracloropropeno sin refinar que contiene tetracloruro de carbono que no ha reaccionado y cero o más de contaminantes de bajo punto de ebullición, y comprendiendo la corriente de las colas de destilación 1,1,1,3-tetracloropropeno, compuestos de hierro, uno o más componentes de catalizador que contienen fósforo, y subproductos de alto punto de ebullición; (iii) destilar la primera disolución de 1,1,1,3-tetracloropropeno sin refinar procedente de ii) para producir una corriente de tetracloruro de carbono sustancialmente puro, que comprende más del 90 por ciento en peso (% en peso) de tetracloruro de carbono, y una segunda disolución de 1,1,1,3-tetracloropropeno sin refinar que comprende no más del 10 % en peso de tetracloruro de carbono; (iv) reciclar una parte de la corriente de tetracloruro de carbono sustancialmente puro procedente de (iii) al reactor (i); (v) hacer reaccionar la segunda disolución de 1,1,1,3-tetracloropropeno sin refinar procedente de (iii) con cloro en presencia de cloruro férrico en condiciones eficaces para producir un efluente de reactor que contiene 1,1,1,2,3-pentacloropropeno y férrico cloruro; (vi) alimentar de forma continua el efluente de reactor procedente de (v) a un proceso de destilación reactiva, comprendiendo el equipo del proceso de destilación reactiva una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación, para transformar el 1,1,1,2,3-pentacloropropeno sin refinar en cloruro de hidrógeno y 1,1,2,3-tetracloropropeno, en donde el cloruro de hidrógeno y el 1,1,2,3-tetracloropropeno se retiran de forma continua de la zona de reacción, y (vii) recuperar el producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno.

En las realizaciones se pueden incluir una o más de las siguientes características:

40 el 1,1,1,3-tetracloropropeno, el cloruro férrico y el cloro se pueden calentar en una mezcla líquida con el tetracloruro de carbono;

el tetracloruro de carbono puede estar presente en una cantidad de hasta aproximadamente 50 % en peso de la mezcla de reacción, preferiblemente en una cantidad de 3 a 30 % en peso de la mezcla de reacción;

45 el cloruro férrico puede estar presente en una cantidad catalítica, tal como en un intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 ppm, por ejemplo aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 ppm ó aproximadamente 30 a aproximadamente 1.000 ppm ó aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1.000 ppm;

la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C, y la presión de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 1,1-21,7 bar (1-300 psig);

50 el proceso puede ser un proceso continuo, y el 1,1,1,3-tetracloropropeno y el cloro se pueden alimentar de forma continua a una zona de reacción que contiene cloruro férrico; el cloruro férrico se puede alimentar de forma continua a una zona de reacción, se puede alimentar de forma periódica a una zona de reacción; el 1,1,1,3-tetracloropropeno y el cloro se pueden introducir con una relación de alimentación de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1 de mol de cloro por mol de tetracloropropeno;

55 el cloruro férrico se puede alimentar a una zona de reacción al menos una vez por 0,5 a 3 rotaciones del líquido (en donde una rotación es el tiempo calculado como la relación de la cantidad de líquido en el reactor al caudal de líquido a salida del reactor);

la adición de los reactivos y la extracción de los productos se puede realizar de forma continua, de manera sustancialmente continua, o por lotes de forma periódica.

En las realizaciones también se pueden incluir una o más de las siguientes características adicionales:

5 al menos, una parte del proceso puede ocurrir en el equipo que comprende una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación; la zona de separación puede incluir un componente de destilación;

10 el cloruro de hidrógeno puede haber un coproducto del proceso y se puede retirar de la zona de reacción a través de una zona de separación y de una zona de condensación; el coproducto cloruro de hidrógeno que sale de la zona de reacción contiene impurezas, tales como uno o más de 1,1,3-tricloropropeno o tetracloruro de carbono; el tetracloruro de carbono y/o el 1,1,3-tricloropropeno se reciclan a la zona de reacción a través de la zona de condensación; la zona de separación comprende un tubo vacío o un tubo que contiene un relleno u otra estructura adecuada para la promoción del contacto vapor-líquido, y la zona de condensación comprende un recipiente adecuado para provocar que algunos de los componentes de la corriente de cloruro de hidrógeno, tales como el 1,1,3-tricloropropeno o el tetracloruro de carbono, condensen como un líquido; el 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar se puede retirar de forma continua de la zona de reacción; el 1,1,1,2,3-pentacloropropano se puede deshidroclorar para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno, y el efluente de reactor de 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar se puede deshidroclorar directamente, sin purificación previa y sin catalizadores o reactivos añadidos; y el producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno puede estar sustancialmente libre de 2,3,3,3-tetracloropropeno.

20 En algunas realizaciones, los métodos proporcionan un menor número de etapas de procesamiento que los descritos en la técnica. En algunas realizaciones, los métodos evitan el uso de ciertos reactivos que se describen en los métodos de la técnica. En algunas realizaciones, los métodos reducen las corrientes de residuos producidas en relación con los métodos de la técnica.

Los detalles de una o de más realizaciones de la invención se exponen en los dibujos adjuntos y en la descripción de más abajo. Otras características, objetos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción y de los dibujos, y de las reivindicaciones.

25 Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un proceso en continuo para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano a partir de una materia prima que contiene 1,1,1,3-tetracloropropano.

La Figura 2 muestra un proceso en continuo para la fabricación del 1,1,2,3-tetracloropropeno a partir de una materia prima que contiene 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

30 La Figura 3 muestra un proceso en continuo de dos etapas para hacer 1,1,2,3-tetracloropropeno partir de materias primas que contienen 1,1,1,3-tetracloropropano y cloro.

La Figura 4 muestra un proceso en continuo de tres etapas para hacer 1,1,2,3-tetracloropropeno a partir de etileno, tetracloruro de carbono, y materias primas de cloro.

35 La Figura 5 es un gráfico que representa la velocidad de formación del 1,1,2,3-tetracloropropeno frente al tiempo, en relación con los Ejemplos 2-4.

La Figura 6 muestra el equipo de laboratorio usado en un proceso continuo de ejemplo para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

Los símbolos de referencia en los diversos dibujos indican elementos similares

Descripción detallada

40 1. Procesos para la producción del 1,1,1,3-tetracloropropano

El 1,1,1,3-tetracloropropano se puede producir como se describe en uno de los Documentos US20040225166A1, US2003000648709 o US20040027520.

45 El Documento US20040225166A1 describe un proceso para la síntesis del 1,1,1,3-tetracloropropano en el que una fracción del catalizador y del cocatalizador se separan después de la reacción y se reciclan en donde la mezcla de reacción se separa por destilación en una unidad de recuperación de catalizador lo que resulta en la formación de una "fracción de cabeza de destilación". Esta fracción de cabeza de destilación contiene 1,1,1,3-tetracloropropano y tetracloruro de carbono que no ha reaccionado, y algunos otros componentes tales como etileno que no ha reaccionado, o subproductos como percloroetileno, 1,2-dicloroetano, 1-clorobutano, cloroformo, o tricloropropeno. La fracción de cabeza de destilación como la que se describe en el Documento US20040225166A1 se puede procesar adicionalmente en los métodos y procesos que se describen en la presente invención, por ejemplo, la conversión del 1,1,1,3-tetracloropropano en 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

La fracción de cabeza de destilación procedente de la unidad de recuperación del catalizador como se describe en el Documento US20040225166A1 se puede separar para producir una corriente que contiene una concentración aumentada de 1,1,1,3-tetracloropropano y una corriente que contiene una concentración aumentada de tetracloruro de carbono. En este caso, la tetracloruro de carbono recuperado y los subproductos de relativamente bajo punto de ebullición contenidos en el mismo se pueden reciclar parcialmente a una reacción de 1,1,1,3-tetracloropropano, por ejemplo, a una reacción descrita en el Documento US20040225166A1. Una pequeña cantidad del tetracloruro de carbono se puede purgar desde el sistema, por ejemplo, como residuo, o como una materia prima para otros procesos. La purga del tetracloruro de carbono se puede efectuar para controlar la concentración de los materiales de bajo punto de ebullición en el reactor de 1,1,1,3-tetracloropropano.

El proceso de producción de 1,1,1,3-tetracloropropano puede producir un producto que contiene hasta aproximadamente 50 % en peso de tetracloruro de carbono, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 % en peso, junto con pequeñas cantidades (por ejemplo, menores de aproximadamente 5 % en peso total) de materiales tales como percloroetileno, 1,2-dicloroetano, 1-clorobutano, cloroformo, o tricloropropeno. En general, el producto de 1,1,1,3-tetracloropropano no contiene más de cantidades de trazas (por ejemplo, menos de 1.000 ppm de cada uno) de agua o fosfato de tributilo o fosfato de trialquilo.

El 1,1,1,3-tetracloropropano se puede producir por la reacción de tetracloruro de carbono con etileno en presencia de un catalizador como se indica a continuación. El tetracloruro de carbono (CCl_4) y el etileno se hacen reaccionar en presencia de metal de hierro, cloruros de hierro, y un fosfato de trialquilo, tal como fosfato de tributilo (TBP, del inglés tributylphosphate), para producir 1,1,1,3-tetracloropropano en un proceso en continuo o por lotes. El exceso de tetracloruro de carbono se alimenta a la mezcla de reacción, de manera que el producto líquido contiene tetracloruro de carbono que no ha reaccionado. El producto líquido se destila, produciendo una mezcla de cabeza de destilación de tetracloruro de carbono y 1,1,1,3-tetracloropropano, y una mezcla de las colas de destilación que contiene componentes de catalizador (el hierro y las especies que contienen fósforo), 1,1,1,3-tetracloropropano, y subproductos de alto punto de ebullición.

En general, el término "proceso por lotes" se refiere a un modo de llevar a cabo un proceso químico en el que el proceso se inicia con los reactivos que se hacen reaccionar bajo condiciones de reacción adecuadas durante un tiempo adecuado y se convierten en producto. El proceso se termina entonces, y se recoge la mezcla de reacción que contiene el producto. La mezcla de reacción típicamente se procesa adicionalmente con el fin de aislar y/o purificar el producto de los materiales de partida que no han reaccionado. Por otro lado, el término "proceso en continuo" se refiere a un modo de llevar a cabo un proceso químico en el que, una vez que se ha estabilizado el proceso, se añaden los reactivos a un recipiente en el que tiene lugar la reacción y los productos se retiran de forma simultánea. Idealmente, un proceso en continuo se puede operar para convertir una corriente sustancialmente continua de materiales de partida en una corriente sustancialmente continua de productos. "Sustancialmente de forma continua" o "sustancialmente continua" cuando se refiere a la adición de reactivos, o a la extracción de los productos o a otras operaciones (tales como calentamiento, enfriamiento, agitación, etc.) llevada a cabo como una parte de los procesos químicos significa que la operación se lleva a cabo durante un período de tiempo durante el curso del proceso, en contraste con el desarrollo por lotes o periódico de tales operaciones. Los términos no están destinados, sin embargo, a excluir la posibilidad de una interrupción periódica en la operación.

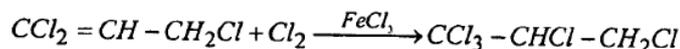
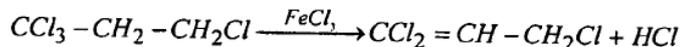
La mezcla de las colas de destilación generalmente se recicla parcialmente al reactor del 1,1,1,3-tetracloropropano, y en parte se purga (por ejemplo, en algunos casos, la purga puede controlar la degradación del catalizador y la concentración de materiales de alto punto de ebullición en el sistema). El término "alto punto de ebullición" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a materiales que, o bien no son volátiles, o que tienen puntos de ebullición normales mayores que el de un producto preferido, tal como el 1,1,1,3-tetracloropropano. El punto de ebullición normal del 1,1,1,3-tetracloropropano es aproximadamente 155 a 160 °C. La mezcla de cabeza de destilación de CCl_4 y 1,1,1,3-tetracloropropano se puede enviar sin purificación adicional a una etapa de reacción posterior. Alternativamente, algo o la mayoría, por ejemplo, 0-100 %, del tetracloruro de carbono se puede separar del 1,1,1,3-tetracloropropano, y algo o la mayoría del tetracloruro de carbono se puede reciclar al reactor del 1,1,1,3-tetracloropropano, mientras el 1,1,1,3-tetracloropropano se envía a la siguiente etapa de reacción. Se prefiere que la mezcla que vaya a la siguiente etapa de reacción contenga de 3 a 30 % en peso de tetracloruro de carbono, de manera que cualquier exceso sobre esta cantidad se pueda separar y reciclar o purgar.

2. Procesos para la producción del 1,1,1,2,3-pentacloropropano

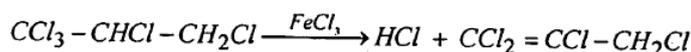
El 1,1,1,2,3-pentacloropropano se puede formar por un proceso en donde el 1,1,1,3-tetracloropropano se hace reaccionar con cloro en presencia de catalizador de cloruro férrico para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano y cloruro de hidrógeno.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que el 1,1,1,3-tetracloropropano se deshidroclora, en presencia de cloruro férrico, produciendo 1,1,3-tricloropropeno como un intermedio *in situ*, al que se añade cloro en una reacción también catalizada por cloruro férrico, para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano como se muestra a continuación. El presente proceso, sin embargo, se lleva a cabo generalmente en una sola operación química, sin el aislamiento o la purificación del intermedio del 1,1,3-tricloropropeno antes de la reacción que forma 1,1,1,2,3-pentacloropropano, aunque el 1,1,3-tricloropropeno que no ha reaccionado se puede recoger y reciclar en el proceso. Preferiblemente, el

producto sin refinar procedente del proceso contiene una relación de al menos 1,5:1 en peso de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a 1,1,3-tricloropropeno, más preferiblemente al menos aproximadamente 2:1, 3:1, 5:1, 9:1, 10:1, 100:1, 1.000:1, ó 5.000:1 o mayor.



- 5 Además la deshidrocloración catalizada por cloruro férrico puede resultar en la formación del 1,1,2,3-tetracloropropano como un subproducto deseable formado según el siguiente esquema:



10 La materia prima de 1,1,1,3-tetracloropropano usada como material de partida para este proceso generalmente se puede obtener por cualquier método conveniente. En algunas realizaciones, la materia prima de 1,1,1,3-tetracloropropano puede contener hasta aproximadamente 50 % en peso de tetracloruro de carbono, y hasta 5 % en peso total de hidrocarburos clorados tales como percloroetileno, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobutano, tricloropropeno, etc. La materia prima de 1,1,1,3-tetracloropropano usada generalmente no contiene más de 1.000 ppm de cada uno de agua, fosfato de triálquilo, alcoholes, u otros materiales que se unen fuertemente con o que desactivan los catalizadores ácido de Lewis tal como el cloruro férrico. La cantidad total de dichos compuestos desactivantes es preferiblemente menor de 1.000 ppm en peso. La materia prima de cloro generalmente es sustancialmente pura y seca; contiene menos de aproximadamente 0,5 % en peso de agua, y más preferiblemente menos de 0,05 % en peso de agua. El catalizador de cloruro férrico es generalmente anhidro, no contiene más del 3 % en peso de agua. El catalizador de cloruro férrico generalmente se maneja como un sólido.

20 La reacción generalmente se realiza calentando una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,3-tetracloropropano, cloruro férrico y cloro para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano. La mezcla de reacción puede contener, además, tetracloruro de carbono, por ejemplo en una cantidad de hasta aproximadamente 50 % en peso de la mezcla de reacción, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 % en peso. El cloruro férrico está preferiblemente presente en la mezcla en una cantidad catalítica, preferiblemente 25.000 ppm o inferior, por ejemplo aproximadamente 5.000 ppm, 2.000 ppm, o 1.000 ppm o inferior. El cloruro férrico puede estar presente en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 25.000 ppm, de aproximadamente 20 a aproximadamente 5.000 ó aproximadamente 20 a aproximadamente 10.000 ppm, de aproximadamente 30 a aproximadamente 2.000 ppm, de aproximadamente 30 a aproximadamente 1.000 ppm, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 2.000 ppm, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000 ppm por ejemplo.

30 En algunas realizaciones, al menos una parte del proceso se realiza en un equipo que incluye una zona de reacción, una zona de separación y una zona de condensación.

35 El cloruro de hidrógeno es un coproducto del proceso. En algunas realizaciones, el coproducto de cloruro de hidrógeno se retira de la zona de reacción a través de una zona de separación y una zona de condensación. Cuando el cloruro de hidrógeno sale de la zona de reacción puede contener impurezas, por ejemplo 1,1,3-tricloropropeno y/o tetracloruro de carbono. En algunas realizaciones del proceso, la zona de separación puede comprender un tubo vacío o un tubo que contiene relleno u otra estructura adecuada para la promoción del contacto vapor-líquido, y la zona de condensación puede comprender un recipiente adecuado para hacer que algunos de los componentes de la corriente de cloruro de hidrógeno, tales como el 1,1,3-tricloropropeno o el tetracloruro de carbono, condensen como un líquido. En algunas realizaciones del proceso, el cloruro de hidrógeno que sale de la zona de reacción contiene 1,1,3-tricloropropeno y/o tetracloruro de carbono y el 1,1,3-tricloropropeno y/o el tetracloruro de carbono se reciclan a la zona de reacción a través de la zona de condensación.

40 En algunas realizaciones del proceso, la temperatura de reacción para la reacción para formar el 1,1,1,2,3-pentacloropropano está en un intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C.

45 En algunas realizaciones del proceso, la presión de reacción está en un intervalo de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 21,7 bar (aproximadamente 1 a aproximadamente 300 psig).

El 1,1,1,2,3-pentacloropropano se puede producir en un proceso semi-discontinuo o continuo.

50 Para un proceso de semi-discontinuo, la materia prima líquida de 1,1,1,3-tetracloropropano generalmente se coloca con cloruro férrico sólido en un recipiente equipado con medios para la agitación y el control de la temperatura. La mezcla generalmente se calienta y se agita a una temperatura entre 40 °C y 120 °C, mientras que se introduce gas de cloro por debajo de la superficie del líquido a una velocidad lo suficientemente baja para que la temperatura de reacción permanezca controlable, y lo suficientemente alta para consumir una fracción sustancial del intermedio de

1,1,3-tricloropropeno, a medida que éste se forma.

En una operación semi-discontinua, las diferentes condiciones del proceso se deben regular con el fin de mantener la concentración del 1,1,3-tetracloropropeno en el líquido por debajo de aproximadamente 20 % en peso en todo momento durante la reacción. En una operación en continuo, las diferentes condiciones del proceso se deben regular para mantener la concentración del 1,1,3-tetracloropropeno en estado estacionario en el líquido por debajo de aproximadamente 5 % en peso.

El coproducto de cloruro de hidrógeno del proceso que forma el 1,1,1,2,3-pentacloropropano generalmente se permite escapar del reactor, por ejemplo, a través de una válvula de control de presión. La presión se controla opcionalmente de 0 a 21,7 bar (0 a 300 psig), y más preferiblemente de 1,2 a 7,9 bar (2 a 100 psig). En algunas realizaciones, la corriente que contiene cloruro de hidrógeno se enfría para condensar los materiales orgánicos tales como el tetracloruro de carbono o el 1,1,3-tricloropropeno, y devolver estos materiales al reactor.

Cuando el proceso se realiza en modo semi-discontinuo, no se requiere que coincida exactamente la velocidad de la alimentación del cloro con la velocidad de producción del 1,1,3-tricloropropeno, pero en algunas realizaciones preferidas, las velocidades se ajustan para que coincidan sustancialmente. La velocidad de la alimentación del cloro se puede controlar directamente. La velocidad de producción del 1,1,3-tricloropropeno se puede controlar indirectamente, y puede variar con el tiempo. La velocidad de producción del 1,1,3-tricloropropeno puede estar influenciada por la concentración del catalizador de cloruro férrico y por la temperatura. Si se alimenta demasiado cloro con relación a la velocidad de producción del 1,1,3-tricloropropeno, entonces cloro que no ha reaccionado puede salir del reactor con coproducto de cloruro de hidrógeno. Si se alimenta demasiado poco cloro en relación con la velocidad de producción del 1,1,3-tricloropropeno, entonces, en el reactor se puede acumular una concentración relativamente alta del 1,1,3-tricloropropeno. Este material se puede consumir por la adición continua de cloro. Pero altas concentraciones del 1,1,3-tricloropropeno pueden ser algo indeseables, ya que esta condición puede producir niveles más altos de subproductos de elevado punto de ebullición no deseables. En el modo semi-discontinuo, la velocidad de alimentación del cloro se debería controlar preferentemente para limitar la concentración del 1,1,3-tricloropropeno en el líquido del reactor a entre aproximadamente 0,03 y 20 % en peso en cualquier momento durante la reacción, y más preferiblemente entre 0,03 y 10 % en peso.

Dependiendo de la temperatura y de la actividad de cloruro férrico, y de la velocidad de alimentación del cloro, el proceso semi-discontinuo puede requerir, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas para su finalización. La finalización generalmente está marcada por la conversión de más del 90 % del 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado a los productos, y por la conversión de más del 90 % del 1,1,3-tricloropropeno resultante a los productos.

Para un proceso en continuo, la materia prima líquida de 1,1,1,3-tetracloropropano y el gas de cloro generalmente se alimenta sustancialmente de manera continua a un reactor equipado con medios para la agitación y el control de la temperatura. El coproducto de cloruro de hidrógeno se retira de forma continua, opcionalmente a través de una válvula de control de presión. En algunas realizaciones, la corriente que contiene el cloruro de hidrógeno se enfría para que los materiales orgánicos condensados, tales como el 1,1,3-tricloropropeno y el tetracloruro de carbono, se puedan devolver al reactor. El producto líquido se puede sacar de forma continua, por ejemplo a través de medios convencionales tal como una bomba con control de nivel, etc. En algunas realizaciones preferidas, el gas de cloro se burbujea en el líquido.

El cloruro férrico se puede añadir sustancialmente de manera continua o periódica. Si el cloruro férrico se añade de forma periódica, entonces generalmente se puede añadir una cantidad fija de al menos una vez por 0,5 a tres rotaciones del líquido del reactor, donde el tiempo de rotación se calcula de la siguiente manera. El caudal del efluente líquido del reactor es F [litros/h], y la cantidad de líquido en el reactor es V [litros]; lo que proporcionan el tiempo de rotación como τ [h] = V/F . La temperatura del líquido del reactor generalmente se mantiene entre 40 °C y 120 °C. La presión del reactor generalmente se mantiene entre 0 y 21,7 bar (0 psig y 300 psig). El tiempo de rotación está generalmente entre 0,5 horas y 24 horas. La concentración de cloruro férrico en el líquido del reactor está generalmente en el intervalo de aproximadamente 30 ppm a aproximadamente 1.000 ppm, por ejemplo de aproximadamente 30 ppm y aproximadamente 1.000 ppm, en peso. La relación de la alimentación cloro/1,1,1,3-tetracloropropano es preferiblemente aproximadamente 0,90 a 1,10 mol/mol, y más preferiblemente entre 1,01 y 1,05 mol/mol.

Sin desear estar ligado por ninguna teoría, se cree que el control cuidadoso de la relación de la alimentación cloro/1,1,1,3-tetracloropropano es útil por al menos dos razones. En primer lugar, si se alimenta demasiado poco cloro, entonces, se pueden formar cantidades excesivas de compuestos que contienen seis átomos de carbono. Puede ser que tales compuestos de seis átomos carbonos se formen por la reacción de dos moléculas de tres átomos carbonos, tales como dos moléculas de 1,1,3-tricloropropeno. En segundo lugar, si se alimenta demasiado cloro, entonces, se pueden formar cantidades excesivas de materiales sobre clorados. Ambas circunstancias podrían tener como resultado el consumo indebido de materiales de valor y la producción de cantidades innecesarias de residuos.

En algunas realizaciones, la materia prima de 1,1,1,3-tetracloropropano contiene de aproximadamente 0,0 % en

peso a aproximadamente 50 % en peso de tetracloruro de carbono. Es preferible que la materia prima de 1,1,1,3-tetracloropropano deba contener de 3 a 30 % en peso de tetracloruro de carbono.

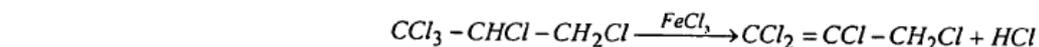
5 El reactor se puede operar con el fin de producir concentraciones muy bajas de 1,1,3-tricloropropeno en el efluente, por ejemplo, menores del 3 % en peso, o con el fin de producir cantidades considerables, por ejemplo, mayores del 3 % en peso. Si la aplicación prevista para el 1,1,3-tricloropropeno es hacer 1,1,1,2,3-pentacloropropano, entonces es preferible operar el reactor a fin de producir concentraciones muy bajas de 1,1,3-tricloropropeno en el efluente líquido del reactor, y devolver casi la totalidad del 1,1,3-tricloropropeno contenido en la corriente de venteo de cloruro de hidrógeno al reactor. Si existen otras aplicaciones deseables para el 1,1,3-tricloropropeno, entonces, el reactor se puede operar con el fin de producir 1,1,3-tricloropropeno, recuperable de la corriente de venteo del reactor, y 1,1,1,2,3-pentacloropropano, contenido en la corriente de efluente líquido del reactor. Es preferible en todos los casos mantener bajas concentraciones de 1,1,3-tricloropropeno en el efluente líquido del reactor.

15 El producto deseado producido por los procesos descritos anteriormente es un líquido de 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar. En algunas realizaciones, el producto también contiene catalizador cloruro férrico, y pequeñas cantidades de uno o más de 1,1,1,3-tetracloropropano que no ha reaccionado, intermedio 1,1,3-tricloropropeno, subproducto 1,1,2,3-tetracloropropeno. En algunas realizaciones, el producto sin refinar incluye una pequeña cantidad de subproductos no deseados tales como hexacloropropano. Opcionalmente, el líquido de 1,1,1,2,3-pentacloropropano se purifica de forma adicional. La concentración de 1,1,1,2,3-pentacloropropano en el líquido sin refinar generalmente es mayor del 50 % en peso. En algunas realizaciones, el líquido sin refinar contiene hasta aproximadamente 30 % en peso de tetracloruro de carbono. La concentración de 1,1,1,3-tetracloropropano en el producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar generalmente es menor del 5 % en peso. En algunas realizaciones del proceso, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar se retira de la zona de reacción. En algunas realizaciones del proceso, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar se retira de la zona de reacción periódicamente. En algunas realizaciones del proceso, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar se retira de la zona de reacción de manera sustancialmente continua.

25 La Figura 1 representa un ejemplo de proceso de fabricación del 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC240db). Como se muestra en la Figura 1, el 1,1,1,3-tetracloropropano, el tetracloruro de carbono, el cloruro férrico, y el cloro se alimentan a una zona de reacción. La reacción se mantiene a una temperatura tal que al menos una parte de la reacción y los productos se mueven en la zona de separación y/o de condensación. Al menos una parte del producto de cloruro de hidrógeno se retira por la salida de la zona de condensación. El producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano se retira de la zona de reacción en un efluente líquido.

30 3. Procesos para la producción del 1,1,2,3-tetracloropropeno

El 1,1,2,3-tetracloropropeno se puede formar por un proceso en el que el 1,1,1,2,3-pentacloropropano se deshidroclora en presencia de catalizador de cloruro férrico para producir el producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno y el coproducto cloruro de hidrógeno.



El 1,1,1,2,3-pentacloropropano usado para la preparación del 1,1,2,3-tetracloropropeno se puede preparar por uno de los procesos antes mencionados para la preparación del 1,1,1,2,3-pentacloropropano. En algunas realizaciones, el efluente del reactor de 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar procedente de un reactor en donde se forma el 1,1,1,2,3-pentacloropropano, se deshidroclora directamente sin purificación previa y sin catalizadores o reactivos añadidos.

En algunas realizaciones, el producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno está sustancialmente libre de 2,3,3,3-tetracloropropeno. La deshidrocloración catalizada por cloruro férrico mencionada anteriormente puede evitar el uso de hidróxido de sodio o de álcali acuoso para la deshidrocloración del 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

45 El 1,1,1,2,3-pentacloropropano purificado o el 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar que contiene el catalizador de cloruro férrico generalmente se alimenta a un sistema de destilación reactiva. Alternativamente, o además, el cloruro férrico se puede añadir por separado al sistema. Esto sería ciertamente necesario si se emplea el 1,1,1,2,3-pentacloropropano purificado como materia prima.

50 El cloruro férrico se puede añadir durante el curso de la reacción y dicha adición puede ser continua o periódica. Cuando se añade cloruro férrico, el cloruro férrico se puede añadir al proceso de forma periódica. Por ejemplo, el cloruro férrico se puede alimentar a la zona de reacción al menos una vez por 0,5 a 3 rotaciones del líquido, y en donde una rotación es el tiempo calculado como la relación de la cantidad de líquido en el reactor al caudal de líquido a la salida del reactor. Alternativamente, el cloruro férrico se puede añadir de forma continua. La cantidad de cloruro férrico mantenido en la zona de reacción es preferiblemente una cantidad catalítica, por ejemplo, aproximadamente 50.000 ppm o menos. El cloruro de férrico puede estar presente en una cantidad en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 50.000 ppm, de aproximadamente 100 a aproximadamente 25.000

ppm, o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 ppm, por ejemplo. En algunas realizaciones, durante el curso de la reacción se mantiene una cantidad en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 20.000 ppm en peso, por ejemplo aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 ppm, de cloruro férrico en la zona de reacción.

- 5 Un proceso para la preparación del 1,1,2,3-tetracloropropeno puede usar destilación reactiva. En general, un proceso de este tipo incluye la deshidrocloración del 1,1,1,2,3-pentacloropropano en una zona de reacción en presencia de cloruro férrico para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno, en donde el 1,1,2,3-tetracloropropeno y el cloruro de hidrógeno se retiran de la zona de reacción por destilación durante el curso de la reacción de deshidrocloración, por ejemplo, retirándose a medida que se forman, de manera continua o
- 10 sustancialmente continua. Preferiblemente, el producto líquido sin purificar procedente del reactor del 1,1,1,2,3-pentacloropropano, que ya contiene el catalizador de cloruro férrico, se alimenta de forma continua a un sistema de destilación reactiva. El sistema puede estar equipado con una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación. La alimentación entra a la zona de reacción, que generalmente se encuentra por debajo de la zona de separación. El líquido en la zona de reacción se calienta y se agita. Se puede usar cualquier medio para proporcionar agitación y calor. Por ejemplo, la agitación se puede proporcionar por medio de un circuito cerrado de circulación bombeado, o por agitación. El calor se puede proporcionar a través de una camisa sobre el recipiente, o por intercambiadores de calor internos, o por intercambiadores de calor externos. Preferiblemente, el líquido del reactor no contiene más de 1.000 ppm de cada uno de agua, fosfato de triálquilo, alcoholes, u otros materiales que se unen fuertemente con o que desactiven los catalizadores de ácido de Lewis tal como cloruro férrico. El total de tales compuestos desactivantes generalmente es inferior a 1.000 ppm en peso. Opcionalmente, se incluyen medios para añadir más catalizador de cloruro férrico. Tal adición puede ser continua o periódica.

El sistema de destilación reactiva se puede operar en un proceso continuo en donde la adición del reactivo y la extracción del producto se llevan a cabo al mismo tiempo.

- 25 Cuando el proceso se lleva a cabo como un proceso en continuo, a la zona de reacción se puede introducir periódicamente o de forma sustancialmente continua una disolución de reactivo que comprende 1,1,1,2,3-pentacloropropano y cloruro férrico. La disolución de reactivo puede ser un producto sin refinar, parcialmente purificado o purificado procedente de los procesos de preparación del 1,1,1,2,3-pentacloropropano descritos anteriormente. La disolución de reactivo usada para la síntesis del 1,1,2,3-tetracloropropeno puede contener además uno o más de tetracloruro de carbono, 1,1,3-tricloropropeno, 1,1,1,3-tetracloropropano, o hexacloropropano. La zona de reacción puede estar sustancialmente libre de hidróxido de sodio o hidróxido de sodio acuoso.

- 30 En el sistema de destilación reactiva, los productos se pueden retirar de la zona de reacción de la mezcla líquida de reacción, además por destilación.

- En algunas realizaciones, la mezcla líquida de reacción, que comprende 1,1,1,2,3-pentacloropropano que no ha reaccionado, cloruro férrico, material no volátil, y subproductos de alto punto de ebullición, se retira de la zona de
- 35 reacción. La mezcla líquida de reacción se puede retirar de forma continua o sustancialmente continua de la zona de reacción. Alternativamente, la mezcla líquida de reacción se puede retirar periódicamente. El 1,1,1,2,3-pentacloropropano que no ha reaccionado contenido en la mezcla líquida de reacción retirada de la zona de reacción se puede separar sustancialmente de otros componentes y se recicla en la zona de reacción.

- 40 Generalmente, salen dos corrientes de producto del sistema de destilación reactiva. La corriente de las colas de destilación retira de forma continua o periódicamente materiales de alto punto de ebullición o materiales que hierven tales como 1,1,1,2,3-pentacloropropano que no ha reaccionado, hexacloropropano, pentaclorohexeno, hexaclorohexano, y cloruro férrico. La corriente de la cabeza de destilación retira de forma continua producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno, cloruro de hidrógeno, y, en algunas realizaciones, 1,1,1,2,3-pentacloropropano que no ha reaccionado, 1,1,1,3-tetracloropropano, y 1,1,3-tricloropropeno. La corriente de la cabeza de destilación
- 45 generalmente retira tetracloruro de carbono, si el mismo está presente en la alimentación.

- La destilación reactiva generalmente se realiza usando un equipo de destilación reactiva que incluye una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación. La zona de separación generalmente está posicionada verticalmente por encima de la zona de reacción. En una realización sencilla, la separación podría comprender un tubo. En algunas realizaciones, sin embargo, la zona de separación puede contener una superficie,
- 50 por ejemplo, un material de relleno u otras estructuras, adecuadas para promover el contacto eficiente de las corrientes de vapor y de líquido. Por consiguiente, la zona de separación promueve la separación de los componentes más volátiles y menos volátiles de la mezcla de reacción.

- El líquido en la zona de reacción contiene el catalizador de cloruro férrico, la mayor parte del pentacloropropano que no ha reaccionado, y algunos de los productos de reacción. La reacción de deshidrocloración generalmente se produce en la zona de reacción. La zona de separación generalmente se opera a una presión de cabeza de destilación de aproximadamente 133 a aproximadamente 800 kPa (aproximadamente 100 a aproximadamente 600 torr), para proporcionar una temperatura en las colas de la destilación en la zona de reacción que varía de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 180 °C. El producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno sale de forma continua de la zona de reacción a través de la zona de separación, junto con el cloruro de hidrógeno. En algunas

realizaciones, la zona de separación mantiene la mayor parte del 1,1,1,2,3-pentacloropropano que no ha reaccionado en la zona de reacción, y permite que la mayor parte del producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno escape de la zona de reacción.

5 En la zona de condensación, la corriente de vapor generalmente se enfría, causando así que condensen el 1,1,2,3-tetracloropropeno, el 1,1,1,2,3-pentacloropropeno que no ha reaccionado, y componentes tales como el tetracloruro de carbono, el 1,1,1,3-tetracloropropano, y el 1,1,3-tricloropropano. El cloruro de hidrógeno no condensado se puede purificar de forma adicional o enviar a otro lugar para su extracción o uso. En algunas realizaciones, una parte del condensado se puede devolver a la zona de separación como un líquido de reflujo, y una parte se puede retirar como producto. Por ejemplo, aproximadamente el 10 % del 1,1,2,3-tetracloropropeno condensado se puede retirar como producto. El producto opcionalmente se puede enviar a un sistema de purificación de producto para su purificación adicional.

15 En algunas realizaciones, un sistema de purificación de producto produce producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno purificado adecuado para su aplicación prevista, y separa otros componentes de la corriente de la cabeza de destilación de la columna de destilación reactiva. Por ejemplo, el tetracloruro de carbono, el 1,1,3-tricloropropano, y/o el 1,1,1,3-tetracloropropano se pueden recuperar en forma adecuadamente pura, y, o bien reciclarse a cualquiera de los procesos químicos mencionados anteriormente que emplean el compuesto en particular, o también enviarse a otra aplicación.

20 Al operar el sistema de destilación reactiva a una presión sub-atmosférica, y por lo tanto a una temperatura reducida, se puede reducir la formación de alquitrán y de material polímero. Se puede extraer una purga continua o periódica de la zona de reacción para mantener la concentración del cloruro férrico en un intervalo de aproximadamente 1.000 ppm a aproximadamente 20.000 ppm en peso. Esta purga también puede retirar los alquitranes que contienen hierro catalíticamente inactivo y los materiales polímeros, además de venenos del catalizador, si los hay. La purga por lo tanto se puede operar para mantener la actividad catalítica y para eliminar los contaminantes de alto punto de ebullición y contaminantes que no hierven del sistema.

25 El producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno sin refinar generalmente se retira de forma continua de la cabeza de destilación de la zona de separación. La extracción en continuo puede reducir la cantidad del 1,1,2,3-tetracloropropeno en contacto con el catalizador de cloruro férrico en la zona de reacción. Aunque no se está ligado por la teoría, se cree que esto reduce la probabilidad de que la olefina reduzca al cloruro férrico catalíticamente activo a cloruro ferroso inactivo, lo que puede ayudar a preservar la vida del catalizador. El producto de la cabeza de destilación de 1,1,2,3-tetracloropropeno sin refinar se puede volver a destilar en una manera convencional para eliminar los compuestos no deseados de alto o de bajo punto de ebullición.

30 La Figura 2 representa un ejemplo de proceso para la producción del 1,1,2,3-tetracloropropeno. El 1,1,1,2,3-pentacloropropano y el cloruro férrico se alimentan a una zona de reacción. La zona de reacción se mantiene a una temperatura y presión tales que al menos una parte de los productos de reacción se mueven en las zonas de separación y/o de condensación. Al menos una parte del producto de cloruro de hidrógeno se retira por la salida de la zona de condensación. Al menos una parte del producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno sin refinar se condensa en la zona de condensación y posteriormente se retira del proceso.

35 La Figura 3 representa un proceso sinérgico para la producción del 1,1,2,3-tetracloropropeno. El 1,1,1,3-tetracloropropano, el cloruro férrico, y el cloro, y opcionalmente el tetracloruro de carbono (no mostrado), se alimentan a una zona de reacción mostrada en la parte superior de la Figura 3. La reacción se mantiene a una temperatura tal que al menos una parte de los productos de reacción se mueven en las zonas de separación y/o de condensación. Al menos una parte del producto de cloruro de hidrógeno se retira por la salida de la zona de condensación. El producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano se retira de la zona de reacción en un efluente líquido y posteriormente se introduce en una segunda zona de reacción mostrada en la parte inferior de la Figura 3. La segunda zona de reacción se mantiene a una temperatura tal que al menos una parte de los productos de reacción se mueven en la zona de separación y/o de condensación. Al menos una parte del producto de cloruro de hidrógeno se retira por la salida de la zona de condensación. Al menos una parte del producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno sin refinar se condensa en la zona de condensación y posteriormente se retira del proceso.

40 La Figura 4 representa un proceso sinérgico ejemplar para la producción del 1,1,2,3-tetracloropropeno. El etileno, el metal de hierro, el tetracloruro de carbono, y el fosfato de triálquilo se introducen en una primera zona de reacción, mostrada cerca de la parte superior de la Figura 4. El efluente líquido del reactor pasa a una primera zona de separación, que separa el efluente del primer reactor en una corriente de la cabeza de destilación y en una corriente de las colas de destilación. La corriente de las colas de destilación, que contiene componentes del catalizador, se devuelve parcialmente a la primera zona de reacción y parte se purga. La corriente de la cabeza de destilación, que contiene producto de 1,1,1,3-tetracloropropano y tetracloruro de carbono que no ha reaccionado, pasa a una segunda zona de reacción, mostrada cerca del centro de la Figura 4. El cloro y el catalizador de cloruro férrico también se introducen en la segunda zona de reacción, donde se producen 1,1,1,2,3-pentacloropropano y cloruro de hidrógeno. Al menos algo del producto de cloruro de hidrógeno se retira como un gas a través de las zonas de separación de la cabeza de destilación y de condensación. Al menos algo del subproducto de 1,1,3-tricloropropano y el disolvente de tetracloruro de carbono, y otros materiales orgánicos volátiles, se condensan y se devuelven a la

60

zona de reacción a través de las zonas de separación y de condensación. El efluente líquido procedente de la segunda zona de reacción contiene, al menos, el producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y el catalizador de cloruro férrico. Este material se transfiere a la tercera zona de reacción, mostrada cerca de la parte inferior de la Figura 4. En la tercera zona de reacción, el 1,1,1,2,3-pentacloropropano se deshidroclora catalíticamente para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno. Al menos algo de los productos de 1,1,2,3-tetracloropropeno y de cloruro de hidrógeno pasan a través de la zona de separación en la zona de condensación, en donde se condensa algo del 1,1,2,3-tetracloropropeno, y por lo tanto se separa del gas de cloruro de hidrógeno. Este gas de cloruro de hidrógeno en parte purificado se retira de la zona de condensación. El producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno condensado se devuelve en parte a la zona de separación como líquido de reflujo, y se retira en parte como producto líquido de 1,1,2,3-tetracloropropeno sin refinar. Este último se puede purificar adicionalmente por cualquier medio conocido. Se extrae una corriente de purga líquida de la tercera zona de reacción. Esta corriente contiene catalizador de cloruro férrico, 1,1,1,2,3-pentacloropropano que no ha reaccionado, y subproductos de alto punto de ebullición o no volátiles.

Ejemplos

15 Ejemplos 1-4. Formación del 1,1,2,3-tetracloropropeno

El equipo usado en los Ejemplos 1-4 era una columna de destilación de laboratorio Pyrex con camisa, a vacío, de 20 bandejas y 25 mm de diámetro interno, equipada con un matraz de destilación de 1 litro y con medios para la operación a presión inferior a la atmosférica. Una bomba alimentaba de forma continua el material líquido directamente al matraz de destilación. Una cabeza de reflujo del tipo cajón oscilante permitía la retirada controlada de un producto de cabeza de destilación. Una bomba independiente retiraba de forma periódica el líquido del matraz de destilación.

La Tabla 1 muestra las condiciones del ensayo para los Ejemplos 1-4. En la Figura 1 se muestra la velocidad de formación por la cabeza de destilación del producto de 1,1,2,3-tetracloropropeno.

Tabla 1 Condiciones para los Ejemplos 1-4

Número de ejemplo		1	2	3	4
Presión en la cabeza de destilación	torr*	280	495	480	350
Temperatura en las colas de destilación	°C	159 - 160	173 - 177	169 - 179	154 - 157
Tiempo de residencia de las colas de destilación	h	4,5	7	8	8
Fuente de la alimentación líquida		Sintético	Sintético	Cloración de tetracloropropano	Cloración de tetracloropropano
Composición de la alimentación líquida					
1,1,1,2,3-pentacloropropano	% en peso	45,0	90,8	61,0	80,0
Clorocarbonos diversos	% en peso	55,0	9,2	39,0	20,0
FeCl ₃	ppmp	0	0	0	280
FeCl ₃ sólido añadido	g	0,27	0,96	0	0
Concentración de FeCl ₃ en el reactor	ppmp	1.000	2.030	148	2.100

ppmp = Partes por millón en peso

*1 torr = 133,3 kPa

Ejemplo 1 (para referencia y/o comparación)

5 El matraz de destilación de la columna de destilación se cargó con una mezcla de aproximadamente 90 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, con aproximadamente 10 por ciento de otros clorocarbonos diversos. Se añadieron aproximadamente 0,27 gramos de cloruro férrico anhidro sólido al líquido, con agitación, dando una concentración de cloruro férrico de 1,000 ppm en peso en las colas de destilación. La presión de la columna se ajustó a 37,3 kPa (280 torr), y se aplicó suficiente calor al matraz de destilación para destilar a reflujo el líquido en la columna. Una alimentación sintética comprendida por 45 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 55 por ciento de otros clorocarbonos diversos se alimentó de forma continua al matraz de destilación para dar un tiempo de residencia del líquido en el matraz de destilación de aproximadamente 4,5 horas. La alimentación sintética no contenía cloruro férrico. La extracción del líquido de la cabeza de reflujo se inició simultáneamente con la alimentación a una velocidad suficiente para mantener el nivel de líquido en el matraz de destilación. La velocidad de formación del 1,1,2,3-tetracloropropeno, medida por la composición del líquido de la cabeza de destilación y por la velocidad de recogida, fue menos de 0,02 mol/h, lo que indicaba que ocurrió muy poca deshidrocloración del pentacloropropano. 10 15 La temperatura de las colas de destilación en el transcurso de la prueba varió desde 159 a 160 °C.

Ejemplo 2 (para referencia y/o comparación)

20 El matraz de destilación de una columna de destilación se cargó con una mezcla de aproximadamente 96 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, con aproximadamente cuatro por ciento de otros clorocarbonos diversos. Se añadieron aproximadamente 0,96 gramos de cloruro férrico anhidro sólido al líquido, con agitación, para dar una concentración de cloruro férrico de 2.030 ppm en peso en las colas de la destilación. La presión de la columna se ajustó a 66,0 kPa (495 torr), y se aplicó suficiente calor al matraz de destilación para destilar a reflujo el líquido en la columna. Una alimentación sintética compuesta de 90,8 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 9,2 por ciento de otros clorocarbonos diversos se alimentó de forma continua al matraz de destilación a fin de dar un tiempo de residencia del líquido en el matraz de destilación de aproximadamente 7 horas. La alimentación no contenía cloruro férrico. La extracción del líquido de la cabeza de reflujo se inició simultáneamente con la alimentación a una velocidad suficiente para mantener el nivel de líquido en el matraz de destilación. La velocidad de formación del 1,1,2,3-tetracloropropeno, medida por la composición del líquido de la cabeza de la destilación y por la velocidad de recogida, alcanzó un máximo de 0,49 mol/h, en 5,7 horas del tiempo del ensayo, como se muestra en la Figura 5. La velocidad de formación entonces, comenzó a descender de forma constante a por debajo de 0,19 mol/h a las 16 horas. La temperatura de las colas de destilación en el transcurso de la prueba aumentó de forma constante desde 173-177 °C. 25 30

Ejemplo 3

35 Se preparó una mezcla de alimentación que contenía 1,1,1,2,3-pentacloropropano por la cloración en fase líquida del 1,1,1,3-tetracloropropano en presencia de cloruro férrico disuelto. El producto de cloración sin purificar, que contenía aproximadamente 80 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 20 por ciento de otros clorocarbonos diversos, y 150 ppm en peso de cloruro férrico, se cargó al matraz de destilación de la columna de destilación. No se añadió cloruro férrico sólido adicional al líquido. La presión de la columna se ajustó a 64,0 kPa (480 torr), y se aplicó calor suficiente al matraz de destilación para destilar a reflujo el líquido en la columna. Entonces, una alimentación sintética compuesta de 61 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 39 por ciento otros clorocarbonos diversos se alimentó de forma continua al matraz de destilación para proporcionar un tiempo de residencia del líquido en el matraz de destilación de aproximadamente 8 horas. La alimentación no contenía cloruro férrico. La extracción del líquido de la cabeza de reflujo se inició simultáneamente con la alimentación a una velocidad suficiente para mantener el nivel del líquido en el matraz de destilación. La velocidad de formación del 1,1,2,3-tetracloropropeno, medida por la composición del líquido de la cabeza de destilación y por la velocidad de recogida de líquido, alcanzó un máximo de 0,24 mol/h a las 8,2 horas del tiempo de ejecución, como se muestra en la Figura 5. La velocidad de formación de entonces cayó rápidamente a por debajo de 0,03 mol/h a las 13 horas, lo que indicaba que casi se había detenido la reacción de deshidrocloración. La temperatura de las colas de destilación en el transcurso de la prueba aumentó de forma constante desde 169-179 °C. 40 45 50

Ejemplo 4

55 Se preparó una mezcla de alimentación que contenía principalmente 1,1,1,2,3-pentacloropropano por la cloración en fase líquida del 1,1,1,3-tetracloropropano en presencia de cloruro férrico disuelto. El producto de cloración sin refinar, que contenía aproximadamente 80 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 20 por ciento de otros clorocarbonos diversos, y 280 ppm en peso de cloruro férrico, se cargó al matraz de destilación de la columna de destilación. No se añadió cloruro férrico sólido adicional al líquido. La presión de la columna se ajustó a 46,7 kPa (350 torr), y se aplicó calor suficiente al matraz de destilación para destilar a reflujo el líquido en la columna. El producto de cloración del tricloropropeno sin refinar que contenía 80 por ciento de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 20 por ciento de otros clorocarbonos diversos, y 280 ppm en peso de cloruro férrico se alimentó de forma continua al

- matraz de destilación a fin de proporcionar un tiempo de residencia del líquido de aproximadamente 8 horas. La extracción del líquido de la cabeza de reflujo se inició simultáneamente con la alimentación a una velocidad suficiente para mantener el nivel del líquido en el matraz de destilación. Líquido se retiraba del matraz de destilación cada 2-3 horas de operación. El volumen del líquido retirado era aproximadamente el siete por ciento del volumen del material alimentado en el mismo período de tiempo. La velocidad de formación del 1,1,2,3-tetracloropropeno, medida por la composición del líquido de la cabeza de destilación y por la velocidad de recogida, aumentó a más de 0,40 mol/h en cinco horas de tiempo de ensayo, como se muestra en la Figura 5. La velocidad de formación se mantuvo entre 0,4 y 0,55 mol/h durante más de 70 horas de operación, sin indicios de disminución. La temperatura de las colas de destilación en el transcurso de la prueba se mantuvo entre 154-157 °C. La concentración de cloruro férrico en las colas de destilación se elevó a aproximadamente 2.100 ppm en peso a las 40 horas de operación y se mantuvo constante.

Ejemplos 5-6 Reacciones en semi-discontinuo del 1,1,1,2,3-pentacloropropano

Ejemplo 5 - Sin tetracloruro de carbono.

- Una mezcla de 655 ppm de cloruro férrico en 99+ % de pureza y materia prima de 1,1,1,3-tetracloropropano se calentó y agitó en un matraz de 1 litro a 54-60 °C durante 6,22 horas, mientras se alimentaron 0,68 a 0,82 moles de cloro por hora por kg de alimentación de líquido. El cloruro hidrógeno salía del reactor de forma continua, a través de un condensador refrigerado por agua, y luego a través de una válvula de control de presión. La presión del reactor se mantuvo a aproximadamente 1,4 - 1,5 bar (aproximadamente 5-7 psig). Se tomaron muestras del líquido del reactor periódicamente, con los siguientes resultados:

- Tabla 2: Resultados del Ejemplo 5

Tiempo	h	0,00	1,30	2,35	3,50	4,50	6,22
Nº muestra		53202501	53302701	53302703	53302801	53302803	53302805
Peso, total, postulado	g	817	820	835	815	845	909
Alimentación de cloro	mol/h/kg		0,68	0,75	0,82	0,79	0,74
Temperatura promedio	°C		52,9	54,3	54,7	57,7	55,9
Concentraciones							
FeCl ₃	% en peso	0,065	0,065	0,064	0,066	0,063	0,059
1,1,3-tricloro propeno	% en peso	0,00	0,14	2,57	22,14	14,80	1,09
1,1,1,3-tetracloro propano	% en peso	99,93	86,96	73,93	21,63	14,32	8,31
1,1,2,3-tetracloro propeno	% en peso	0,00	0,05	0,21	0,46	0,62	0,93
1,1,1,2,3-pentacloro propano	% en peso	0,00	2,70	17,34	33,19	44,13	65,55
Total de componentes CG	% en peso	100,00	91,56	95,81	88,37	82,88	86,72
Producto útil	Mol/kg	5,49	4,92	5,05	4,27	3,88	3,61
Rendimiento sobre 1,1,1,3-tetracloro propano							

ES 2 557 571 T3

1,1,1,2,3-pentacloro propano	%		2,3	14,9	27,9	38,4	61,4
Producto útil	%		89,9	94,0	77,5	73,0	73,2

En esta y en las siguientes tablas, "producto útil" se refiere a la suma de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,3-tetracloropropano, y 1,1,3-tricloropropano. Los rendimientos se calculan sobre el 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado. "GC" se refiere a los análisis por Cromatografía de Gases de las muestras del líquido indicado.

- 5 Una observación importante sobre esta tabla es que el "producto útil" disminuyó después en la muestra a las 2,35 horas desde un rendimiento del 94% sobre el 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado al 73 %. Del mismo modo, los componentes de GC totales disminuyeron desde el 96% a las 2,35 horas al 87 % al final de las 6,2 horas. El GC mostró cantidades crecientes de componentes que, a juzgar por los tiempos de retención, hervían a temperaturas considerablemente mayores que el 1,1,1,2,3-pentacloropropano. Por ejemplo, la última muestra, número 53302805, contenía veintitrés componentes con tiempos de retención más largos que el del 1,1,1,2,3-pentacloropropano, totalizando un 8,7 % del área de la muestra. Por lo tanto, los productos con altos puntos de ebullición se producían a velocidades indeseablemente altas.

Ejemplo 6- Con tetracloruro de carbono en la alimentación.

- 15 Una mezcla de 51,6 % en peso de tetracloruro de carbono y 48,3 % en peso de 1,1,1,3-tetracloropropano se agitó y calentó con 608 ppm de cloruro férrico. Este experimento se operó durante 4,75 horas, alimentando 0,59 a 0,73 moles de cloro por hora por kg de alimentación líquida, manteniendo la temperatura alrededor de 53-55 °C.

Tabla 3: Resultados del Ejemplo 6

Tiempo	h	0,00	1,25	2,00	2,95	3,90	4,75
Nº muestra		53303101	53304401	53304403	53304405	53304501	53304504
Peso, total, postulado	g	893	903	914	938	965	965
Alimentación de cloro	mol/h/kg		0,62	0,73	0,71	0,69	0,59
Temperatura promedio	°C		53,3	54,3	54,6	54,7	52,9
Presión	Psig		5,7	5,5	5,1	5,0	5,7
	bar		1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Concentraciones							
FeCl ₃	% en peso	0,061	0,060	0,059	0,058	0,056	0,056
Tetracloruro de carbono	% en peso	51,63	49,82	48,83	47,01	44,77	43,69
1,1,3-tricloro propano	% en peso		0,09	5,38	4,93	0,04	0,03
1,1,1,3-tetracloro propano	% en peso	48,31	41,41	22,27	6,97	2,44	1,22
1,1,2,3-tetracloro propano	% en peso		0,10	0,35	0,66	0,65	0,07
1,1,1,2,3-pentacloro propano	% en peso		7,51	23,35	37,81	47,35	47,00

Total de componentes CG	% en peso	100,00	99,41	101,03	100,17	98,11	95,20
Producto útil	Mol/kg	2,66	2,63	2,69	2,51	2,36	2,25
Rendimiento sobre 1,1,1,3-tetracloropropano							
1,1,1,2,3-pentacloro propano	%		13,2	41,6	69,1	89,1	88,4
Producto útil	%		100,4	103,9	99,1	96,2	91,4

En este caso, el total del "producto útil" disminuyó desde el 99 % de rendimiento sobre el 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado a las 2,95 horas, al 91 % de rendimiento a las 4,75 horas. La última muestra, 53304504, contenía diez componentes que eluyeron después del 1,1,1,2,3-pentacloropropano en el GC, totalizando un 2,7 % del área. El rendimiento máximo de 1,1,1,2,3-pentacloropropano fue del 89 %, a las 3,9 horas. La comparación del Ejemplo 6 con el Ejemplo 5 muestra una mejora en los resultados provocada por la presencia de tetracloruro de carbono en las alimentaciones.

5

Ejemplos 7-10 Reacciones en continuo del 1,1,1,2,3-pentacloropropano

Ejemplo 7.

10 Se empleó el equipo mostrado en la Figura 6.

Para este experimento (número de prueba 53315304) la mezcla de alimentación se produjo en una unidad de planta piloto. La unidad de planta piloto hizo reaccionar tetracloruro de carbono y etileno en un recipiente agitado de 37,9 litros (10 galones), en presencia de cloruro férrico, metal de hierro, y fosfato de tributilo. El efluente del reactor se destiló para separar el 1,1,1,3-tetracloropropano y los materiales de menor punto de ebullición (la fracción de cabeza de destilación) de los materiales de mayor punto de ebullición, que incluían compuestos de hierro y de fósforo. La fracción de cabeza de destilación (número de muestra 53313710) contenía 13,6 % en peso de tetracloruro de carbono, 84,8 % en peso de 1,1,1,3-tetracloropropano, 0,23 % en peso de cloroformo, 0,08% en peso de 1-clorobutano, 0,17 % en peso de percloroetileno, y 1,1 % en peso de otros materiales volátiles. Era un líquido transparente e incoloro.

15

20 Parte de esta fracción de la cabeza de destilación se colocó en el D1, mostrado en la Figura 6. Este material se alimentó en el reactor, a través de la bomba P1, a 200 gramos por hora. El cloruro férrico sólido se pesó periódicamente en D2, que estaba realizado de un sistema de tubos de poli-tetrafluoroetileno de un diámetro exterior de 6,4 mm (1/4"). Se añadieron aproximadamente 0,3 gramos de cloruro férrico al reactor cada dos horas de operación. La concentración promedio de cloruro férrico en el líquido del reactor fue de 740 ppm en peso. El cloro se alimentó a través de un sistema de tubos de politetrafluoroetileno de un diámetro exterior de 3,2 mm (0,125"), que se extendía por debajo de la superficie del líquido. La relación de la alimentación de cloro a 1,1,1,3-tetracloropropano fue de 1,00 mol/mol. El líquido del reactor se agitó a aproximadamente 110 rpm. La temperatura del líquido del reactor se mantuvo a aproximadamente 77 °C, y la presión se mantuvo a 1,7 bar (10 psig). El volumen del líquido del reactor fue aproximadamente 1,05 litros, y el caudal del efluente líquido estimado fue de 0,155 litros por hora, de modo que el tiempo de rotación estimado fue de 6,8 horas. Los caudales de cloro y de cloruro de hidrógeno en la corriente de ventilación se midieron a través de muestras cronometradas capturadas en disolución de yoduro de potasio. Al final de 15,0 horas de operación (aproximadamente 2,0 retornos de líquido), se analizó una muestra del efluente líquido del reactor por cromatografía de gases.

25

30

35 La conversión del cloro fue del 99 %; la conversión del 1,1,1,3-tetracloropropano fue del 99 %. Los rendimientos de 1,1,3-tricloropropano, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y 1,1,2,3-tetracloropropano frente a la alimentación de 1,1,1,3-tetracloropropano fueron 2,0, 85, y 5,8 por ciento, respectivamente. El rendimiento total de los cuatro subproductos prominentes de alto punto de ebullición fue de 3,3 % en peso en el efluente del reactor. Se cree que estos subproductos son hexacloropropano, dos isómeros del pentaclorohexeno, y hexaclorohexadieno.

Ejemplo 8.

40 La materia prima (muestra 53311408) para este ejemplo (ensayo 53313101) se produjo por la misma unidad de planta piloto que la anteriormente mencionada, y de la misma manera. Contenía 15,69 % en peso de tetracloruro de carbono, 82,76 % en peso de 1,1,1,3-tetracloropropano, 0,18% en peso de cloroformo, 0,03 % en peso de 1-clorobutano, 0,31 % en peso percloroetileno, y 1,0 % en peso de otros materiales volátiles. El experimento se realizó

como el Ejemplo 7, excepto por los siguientes cambios. La temperatura del reactor se mantuvo a 82 °C; tiempo de rotación del líquido fue de 7,3 horas; la concentración promedio de cloruro férrico fue de 550 ppm; el tiempo total del ensayo fue de 2.1 rotaciones.

- 5 La conversión del cloro fue del 99 %; la conversión del 1,1,1,3-tetracloropropano fue del 99 %. Los rendimientos del 1,1,3-tricloropropeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y 1,1,2,3-tetracloropropeno sobre el 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado fueron 3,4, 82,9 y 8,1 por ciento, respectivamente. El rendimiento de los mismos cuatro subproductos prominentes de alto punto de ebullición no deseados fue del 4,2 % en peso en el efluente del reactor.

Ejemplo 9.

- 10 El material de partida para este ejemplo (ensayo 53315701) se produjo por la misma unidad de planta piloto que la anteriormente mencionada, y de la misma manera. Sin embargo, el tetracloruro de carbono se separó a continuación del 1,1,1,3-tetracloropropano por destilación, produciendo la muestra 53315501. El último material contenía 0,06 % en peso de tetracloruro de carbono, 0,21 % en peso de 1,1,3-tricloropropeno, 0,041 % en peso percloroetileno, 99,60 % en peso de 1,1,1,3-tetracloropropano, y 0,09 % en peso de otros componentes volátiles. Este material se colocó en D1 y se alimentó al reactor. El experimento se realizó como en el Ejemplo 8, excepto por la diferencia en la materia prima. La temperatura del reactor se mantuvo a 82 °C; el tiempo de rotación del líquido fue de 7,3 horas; la concentración promedio de cloruro férrico fue de 510 ppm; el tiempo total de ensayo fue de 2,1 rotaciones.

- 15 La conversión del cloro fue del 97 %; la conversión del 1,1,1,3-tetracloropropano fue del 99%. Los rendimientos de 1,1,3-tricloropropeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y 1,1,2,3-tetracloropropeno sobre el 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado fueron 3,7, 76,7, y 7,6 por ciento, respectivamente. El rendimiento de los habituales cuatro subproductos prominentes de alto punto de ebullición no deseados fue de 6,3 % en peso en el efluente del reactor. La comparación de este experimento con el Ejemplo 8 muestra una ventaja significativa para la materia prima que contenía 15,7 % en peso de tetracloruro de carbono.

Ejemplo 10.

- 25 La materia prima líquida (muestra 53315312) para este ejemplo (ensayo 53317907) se produjo por la misma unidad de planta piloto del Ejemplo 7. Contenía 22,46 % en peso de tetracloruro de carbono, 76,09 % en peso de 1,1,1,3-tetracloropropano, 0,23 % en peso de cloroformo, 0,09 % en peso de 1-clorobutano, 0,13 % en peso percloroetileno, y 1,0 % en peso de otros materiales volátiles. El experimento se llevó a cabo a una temperatura más alta, con menos catalizador de cloruro férrico, con relación al Ejemplo 7. La temperatura del reactor se mantuvo a 92 °C; el tiempo de rotación del líquido fue de 7,2 horas; la concentración promedio de cloruro férrico fue de 180 ppm; el tiempo total de ensayo fue de 2,0 rotaciones. La presión del reactor fue de 1,6 – 1,7 bar (9-10 psig), como de costumbre.

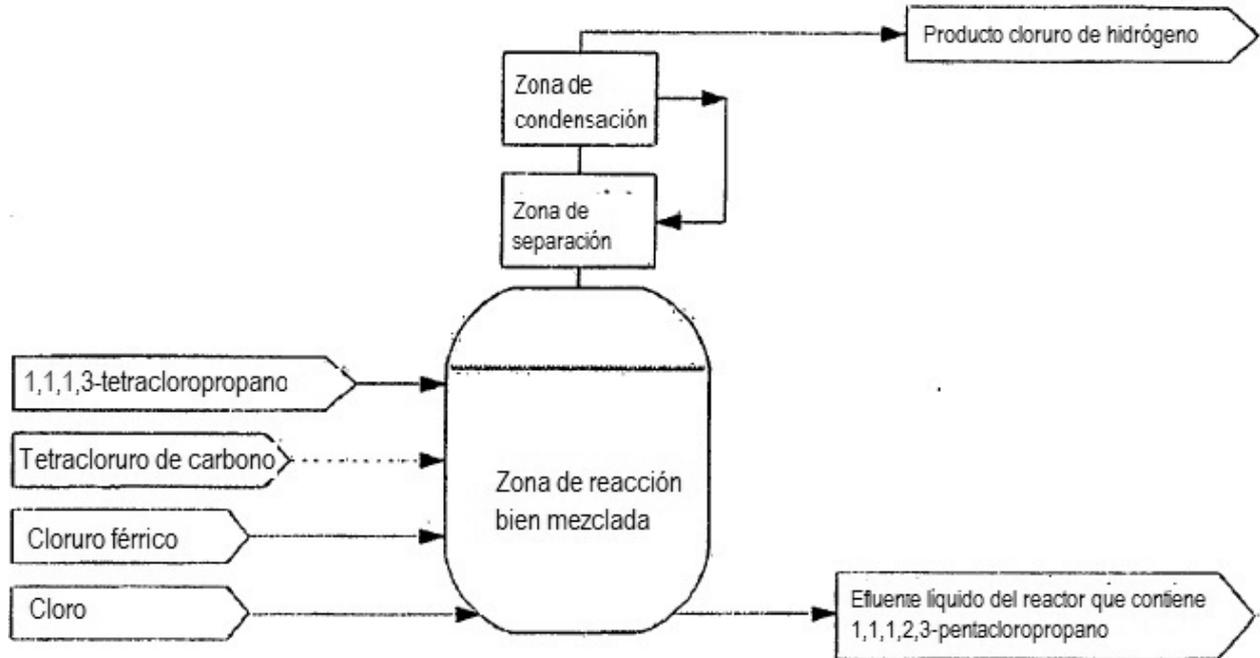
- 30 La conversión del cloro fue del 98 %; la conversión del 1,1,1,3-tetracloropropano fue del 97 %. Los rendimientos de 1,1,3-tricloropropeno, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y 1,1,2,3-tetracloropropeno sobre el 1,1,1,3-tetracloropropano alimentado fueron 2,7, 85, y 5,7 por ciento, respectivamente. El rendimiento de los cuatro subproductos prominentes habituales de alto punto de ebullición no deseados fue del 2,2 % en peso en el efluente del reactor.

35

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar 1,1,1,2,3-pentacloropropano, comprendiendo el proceso: calentar una mezcla de reacción que comprende 1,1,1,3-tetracloropropano, cloruro férrico y cloro para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción comprende además tetracloruro de carbono.
- 5 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que el tetracloruro de carbono está presente en una cantidad de hasta 50 por ciento en peso de la mezcla de reacción.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el cloruro férrico está presente en la mezcla de reacción en una cantidad en el intervalo de 30 a 1000 ppm.
- 10 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que al menos una parte del proceso tiene lugar en un equipo que comprende una zona de reacción, una zona de separación y una zona de condensación.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que la zona de separación comprende un componente de destilación.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso comprende además alimentar esencialmente de manera continua 1,1,1,3-tetracloropropano y cloro en una zona de reacción que contiene cloruro férrico.
- 15 8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el 1,1,1,3-tetracloropropano y el cloro se introducen con una relación de alimentación de 0,9 a 1,1 moles de cloro por mol de tetracloropropano.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que el cloruro de hidrógeno es un coproducto del proceso y se retira de la zona de reacción a través de una zona de separación y una zona de condensación.
- 20 10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la zona de separación comprende un tubo vacío o un tubo que contiene un relleno u otra estructura adecuada para promover el contacto vapor-líquido, y la zona de condensación comprende un recipiente adecuado para provocar que algunos de los componentes de la corriente de cloruro de hidrógeno, tales como el 1,1,3-tricloropropeno o el tetracloruro de carbono, condensen como un líquido
- 25 11. El proceso de la reivindicación 9, en el que el cloruro de hidrógeno que sale de la zona de reacción contiene 1,1,3-tricloropropeno o tetracloruro de carbono o ambos 1,1,3-tricloropropeno y tetracloruro de carbono y 1,1,3-tricloropropeno o tetracloruro de carbono o ambos 1,1,3-tricloropropeno y tetracloruro de carbono se reciclan a la zona de reacción a través de la zona de condensación.
12. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende deshidroclorar 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno.
- 30 13. El proceso de la reivindicación 12, en el que dicha etapa de calentar la mezcla de reacción produce 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar, y en el que el efluente del reactor 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar proveniente de un reactor en el que se forma 1,1,1,2,3-pentacloropropano, se deshidroclora directamente, sin purificación previa y sin añadir catalizadores ni reactivos.
14. El proceso de la reivindicación 1, en el que el producto es 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar líquido y el 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar líquido se purifica adicionalmente.
- 35 15. El proceso de la reivindicación 12, en el que el 1,1,1,2,3-pentacloropropano se deshidroclora en presencia de cloruro férrico y (i) el efluente del reactor 1,1,1,2,3-pentacloropropano sin refinar proveniente de un reactor en el que se forma 1,1,1,2,3-pentacloropropano se deshidroclora directamente, sin purificación previa y sin añadir catalizadores ni reactivos, o (ii) 1,1,1,2,3-pentacloropropano purificado se alimenta a un sistema de destilación reactiva y se añade cloruro férrico por separado al sistema.

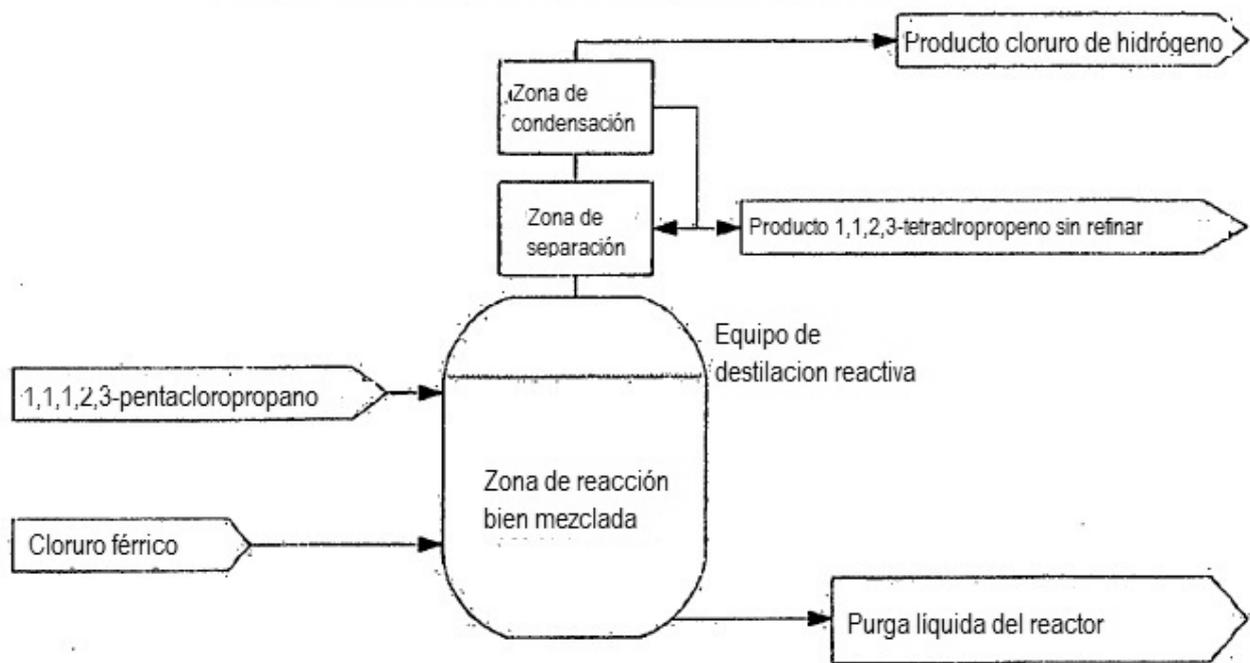
Un proceso de la invención para HCC240db



El tetracloruro de carbono es una alimentación opcional, y se puede alimentar opcionalmente como una mezcla con 1,1,1,3-tetracloropropano

Figura 1. Un proceso de la invención para preparar 1,1,1,2,3-pentachloropropano

Un proceso de la invención para el HCC1230xa



El cloruro férrico se puede disolver en el 1,1,1,2,3-pentacloropropano líquido antes de entrar en la zona de reacción

Figura 2. Un proceso de la invención para preparar 1,1,2,3-tetracloropropeno

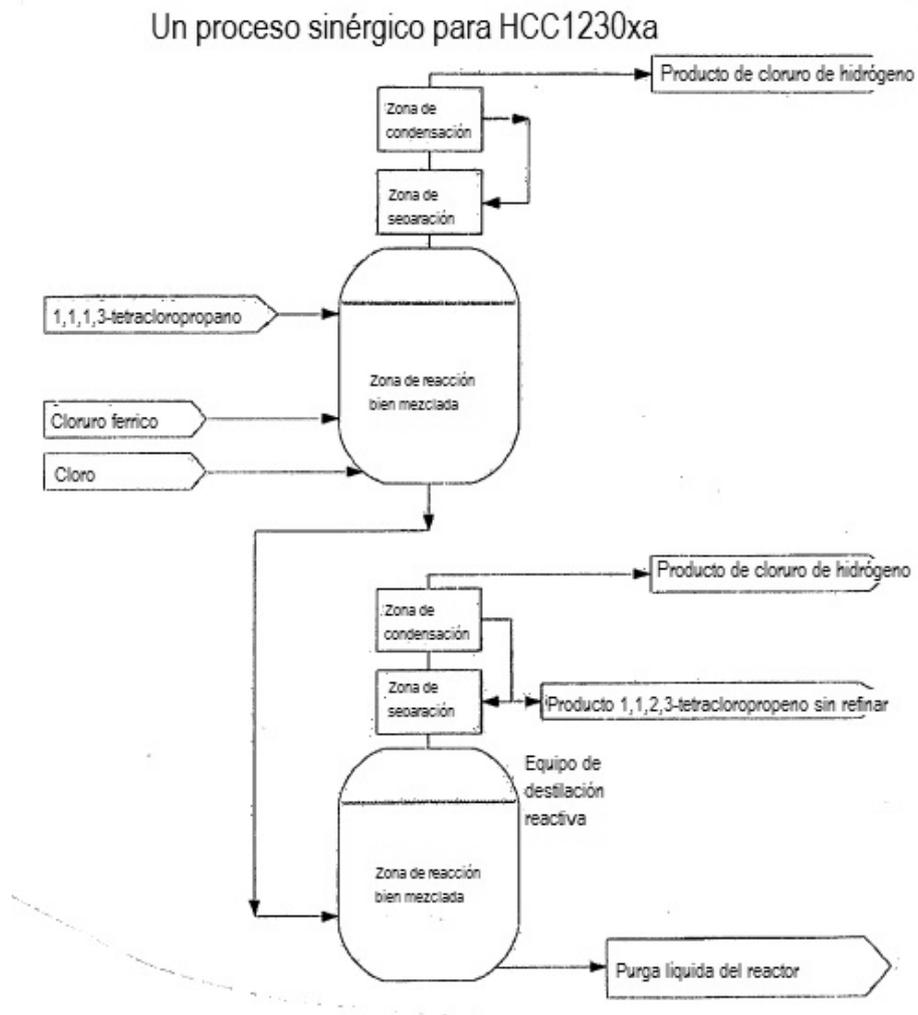


Figura 3. Un proceso de la invención para preparar 1,1,2,3-tetracloropropano

Un proceso sinérgico para HCC1230xa

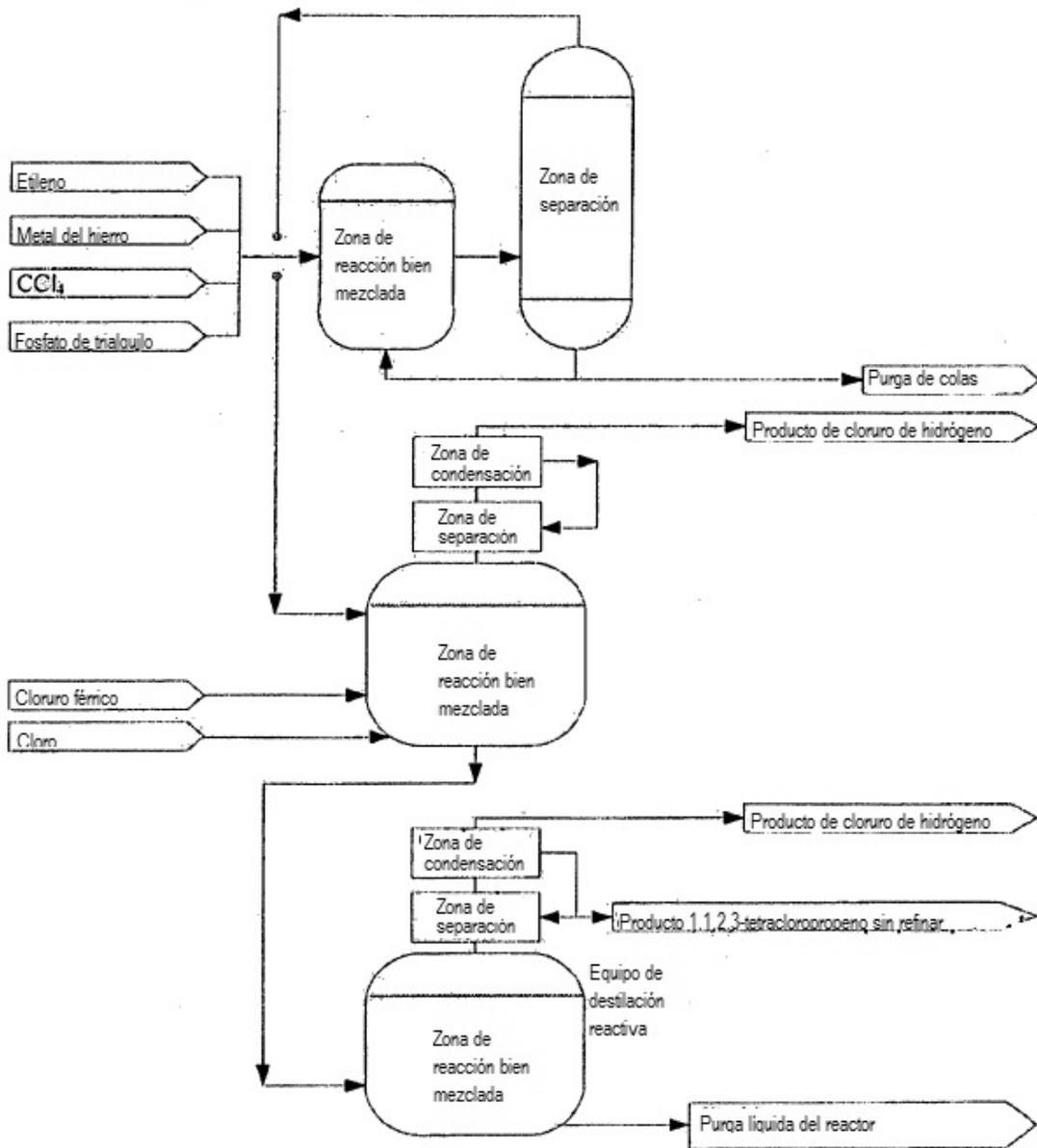


Figura 4. Un proceso de la invención para preparar 1,1,2,3-tetracloropropeno

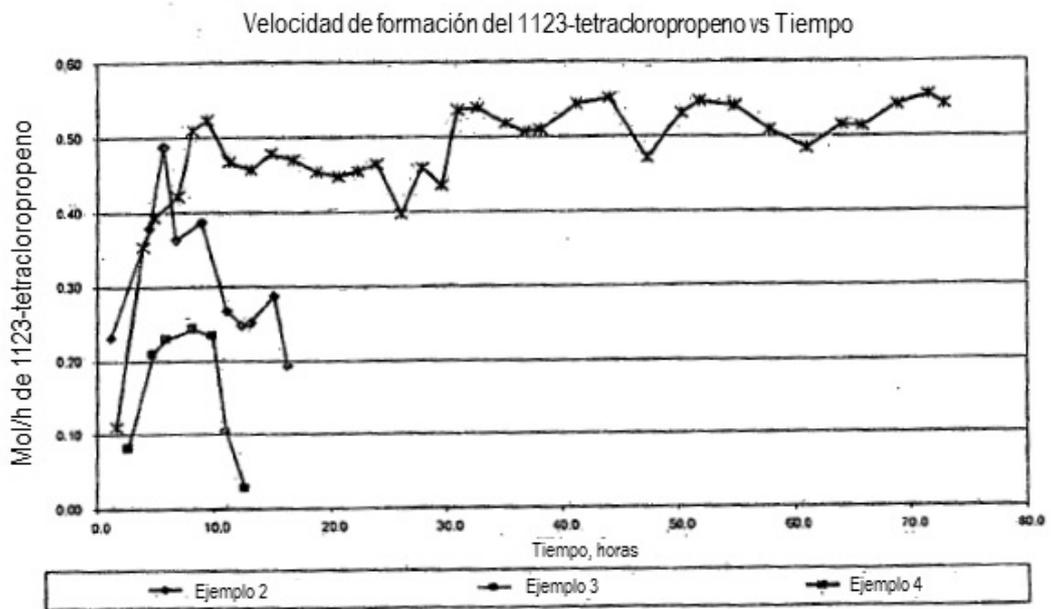


Figura 5. Resultados de los Ejemplos 2-4

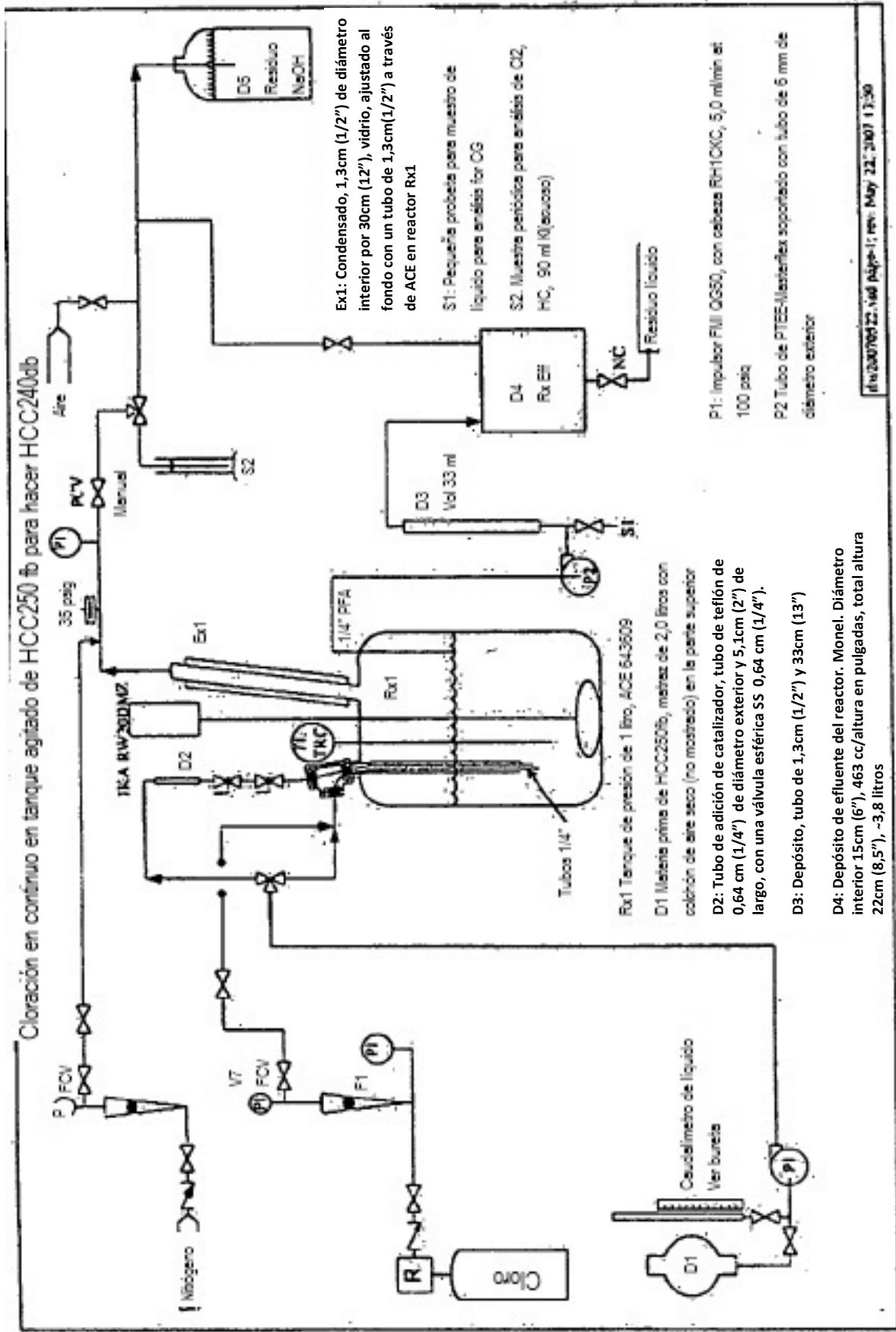


Figura 6. Equipo de laboratorio para la reacción en continuo de HCC240db