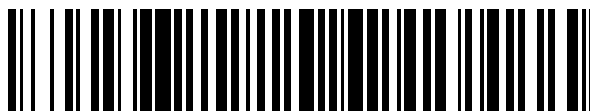


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 913**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/04 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2015 PCT/US2015/030800**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15175791**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2015 E 15728675 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018 EP 3142993**

54 Título: **Método para fabricar 1,1,3,3-tetracloropropeno**

30 Prioridad:

16.05.2014 US 201461994323 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLAUSMEYER, RODNEY L.;
HOLLIS, DARRELL G.;
KRAMER, KEITH S.;
DAWKINS, JOHN L. y
BURROWS, DERREK RAE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 701 913 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

Método para fabricar 1,1,3,3-tetracloropropeno

Campo de la invención

5 Las realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para fabricar 1,1,3,3-tetracloropropeno a partir de 1,1,1,3,3-pentacloropropano.

Antecedentes de la invención

10 La patente de EE.UU. No. 6.313.360 enseña un procedimiento para la fabricación de 1,1,1,3,3-pentacloropropano haciendo reaccionar tetracloruro de carbono y cloruro de vinilo en presencia de una mezcla catalítica que comprende disolvente organofosfatado, hierro metal, y cloruro férrico en condiciones suficientes para producir 1,1,1,3,3-pentacloropropano. El 1,1,1,3,3-pentacloropropano resultante está contenido en una mezcla de productos que primero se separa dentro de, por ejemplo, una torre de expansión para separar cloruro férrico, organofosfatos, y otros componentes de alto punto de ebullición. Esta torre de expansión puede funcionar a temperaturas inferiores a 116°C y aproximadamente 0,02 a 0,07 atmósferas. La fracción de destilado se purifica adicionalmente después, usando dos o más torres de destilación que pueden funcionar en vacío parcial a temperaturas preferiblemente inferiores a 138°C. La producción de 1,1,1,3,3-pentacloropropano se describe asimismo en la patente de EE.UU. No. 15 6.187.978.

El documento US 2003/028057 A1 describe la deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano a 1,1,3,3-tetracloropropeno en presencia de FeCl₃ a 70°C.

20 El documento US 2012/0053374 A1 describe un procedimiento para fabricar un hidrocarburo clorado a través de una etapa de deshidrocloración térmica en la que se obtiene un compuesto insaturado mediante descomposición térmica de un compuesto saturado.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo de un proceso para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno según realizaciones de la invención en donde una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado se destila de manera reactiva.

25 La Figura 2 es un diagrama de flujo de un proceso para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno según realizaciones de la invención en donde una corriente parcialmente purificada de 1,1,1,3,3-pentacloropropano se destila de manera reactiva.

30 La Figura 3 es un diagrama de flujo de un proceso para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno según realizaciones de la invención donde se destila de manera reactiva una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar. La Figura 4 es una gráfica que muestra ciertos resultados de los Ejemplos 1 y 2.

La Figura 5 es una gráfica que muestra ciertos resultados del Ejemplo 3.

Compendio de la invención

35 Las realizaciones de la presente invención proporcionan un procedimiento para la fabricación de 1,1,3,3-tetracloropropeno, comprendiendo el procedimiento deshidroclorar 1,1,1,3,3-pentacloropropano, donde dicha etapa de deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano tiene lugar en presencia de un agente oxidante.

Otras realizaciones se describen en las reivindicaciones dependientes.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

40 Las realizaciones de la invención se basan, al menos en parte, en el descubrimiento de un procedimiento para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230za) mediante deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (HCC-240fa) en presencia de un ácido de Lewis y un agente oxidante. En una o más realizaciones, el 1,1,3,3-tetracloropropeno se produce y se separa continuamente del recipiente de deshidrocloración, junto con uno o más subproductos, utilizando técnicas de destilación reactiva. En ciertas realizaciones convenientes, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano está contenido dentro de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano no purificado que puede incluir tetracloruro de carbono.

45 Procedimiento para producir 1,1,1,3,3-pentacloropropano

50 En una o más realizaciones, se puede producir 1,1,1,3,3-pentacloropropano mediante el uso de métodos conocidos. En una o más realizaciones, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano se produce haciendo reaccionar tetracloruro de carbono y cloruro de vinilo en presencia de una mezcla catalítica que comprende disolvente organofosfatado (por ejemplo, fosfato de tributilo), hierro metal, y cloruro férrico en condiciones suficientes para producir 1,1,1,3,3-pentacloropropano.

Aislamiento de corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano a partir de corriente de producto sin purificar

En una o más realizaciones, una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar, que se produce mediante la reacción definida anteriormente, puede purificarse o purificarse parcialmente utilizando técnicas conocidas, tales como las descritas en la patente de EE.UU. No. 6.313.360. En una o más realizaciones, se prepara una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar haciendo reaccionar tetracloruro de carbono con cloruro de vinilo en presencia de disolvente organofosfatado, hierro metal, y/o cloruro férrico como se ha descrito anteriormente. Esta corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar puede entonces someterse a una primera separación en donde el cloruro férrico, aminas, nitrilos, amidas, y/o fosfatos, así como otros componentes de alto punto de ebullición, se separan de una fracción de destilado que puede incluir tetracloruro de carbono, cloruro de vinilo, y 1,1,1,3,3-pentacloropropano, así como otros subproductos ligeros tales como diversos compuestos clorados como cloroformo y clorobutano. En una o más realizaciones, esta primera etapa de separación produce una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar, que se describirá con más detalle a continuación.

En una o más realizaciones, esta primera etapa de separación puede tener lugar a una temperatura de 70°C a 120°C o, en otras realizaciones, de 80°C a 90°C.

En una o más realizaciones, esta primera etapa de separación puede tener lugar a una presión de al menos 1,96 kPa (0,020 atmósferas), en otras realizaciones al menos 2,45 kPa (0,025 atmósferas), y en otras realizaciones al menos 2,94 kPa (0,030 atmósferas). En estas u otras realizaciones, esta primera etapa de separación puede tener lugar a presiones de a lo sumo 6,9 kPa (0,07 atmósferas), en otras realizaciones a lo sumo 4,9 kPa (0,05 atmósferas), y en otras realizaciones a lo sumo 3,9 kPa (0,04 atmósferas). En realizaciones particulares, esta primera etapa de separación puede tener lugar a presiones de 1,96 kPa (0,02 atmósferas) a 6,9 kPa (0,07 atmósferas) o, en otras realizaciones, de 2,45 kPa (0,025 atmósferas) a 3,9 kPa (0,040 atmósferas).

Cuando se desee una purificación adicional de la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, se puede realizar una segunda etapa de separación. De acuerdo con esta segunda etapa de separación, la fracción de destilado de la primera etapa de separación (es decir, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano), que puede contener cloruro de vinilo sin reaccionar, tetracloruro de carbono sin reaccionar, y otros subproductos ligeros, se separa adicionalmente para aislar el 1,1,1,3,3-pentacloropropano y sus isómeros. En una o más realizaciones, la segunda etapa de separación incluye una segunda destilación para producir una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado.

En una o más realizaciones, esta segunda etapa de separación puede tener lugar a una temperatura de 60°C a 160°C o, en otras realizaciones, de 70°C a 130°C.

En una o más realizaciones, esta segunda etapa de separación puede tener lugar a una presión de al menos 4,9 kPa (0,05 atmósferas), en otras realizaciones al menos 9,8 kPa (0,10 atmósferas) y en otras realizaciones al menos 19,6 kPa (0,20 atmósferas). En estas u otras realizaciones, esta primera etapa de separación puede tener lugar a presiones de a lo sumo 49 kPa (0,50 atmósferas), en otras realizaciones a lo sumo 39,2 kPa (0,40 atmósferas), y en otras realizaciones a lo sumo 29,4 kPa (0,30 atmósferas). En realizaciones particulares, esta primera etapa de separación puede tener lugar a presiones de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,50 atmósferas) o, en otras realizaciones, de 9,8 kPa (0,10 atmósferas) a 29,4 kPa (0,30 atmósferas).

Características de la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano

El 1,1,1,3,3-pentacloropropano usado en el procedimiento de esta invención se puede preparar como se ha descrito anteriormente. En una o más realizaciones, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano está contenido dentro de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, que incluye el 1,1,1,3,3-pentacloropropano y uno o más constituyentes opcionales.

En una o más realizaciones, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano es una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado que está, al menos sustancialmente, carente de otros constituyentes químicos. Como se usa en la presente memoria, sustancialmente carente se refiere a esa cantidad o menos de otros constituyentes químicos que de otro modo tendría un impacto perjudicial en la práctica de uno o más aspectos de la invención. En una o más realizaciones, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado carece sustancialmente de tetracloruro de carbono, cloruro de vinilo, clorobutano, cloroformo, isómeros de pentacloropropano distintos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (por ejemplo, 1,1,1,2,3-pentacloropropano), hierro y/o compuestos de hierro, aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos. En una o más realizaciones, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado incluye menos de 5.000 ppm (es decir, 0,5% en peso), en otras realizaciones menos de 1000 ppm, y en otras realizaciones menos de 500 ppm de 1,1,1,2,3-pentacloropropano basado en el peso total de la corriente. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado incluye menos de 10.000 ppm (es decir, 1% en peso), en otras realizaciones menos de 500 ppm, y en otras realizaciones menos de 100 ppm de tetracloruro de carbono basado en el peso total de la corriente. En estas u otras realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado incluye menos de 100 ppm, en otras realizaciones menos de 10 ppm, y en otras realizaciones menos de 5 ppm de hierro y/o compuestos de hierro, aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos.

En otras realizaciones, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano utilizada en la práctica de esta invención es una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado, que se refiere a una corriente que carece sustancialmente de compuestos distintos de los pentacloropropanos. En una o más realizaciones, el vapor parcialmente purificado puede incluir a lo sumo 2,0% en peso de pentacloropropanos distintos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (es decir, otros isómeros de pentacloropropano) que incluyen, pero no se limitan a, 1,1,1,2,3-pentacloropropano. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado carece sustancialmente de tetracloruro de carbono, cloruro de vinilo, hierro y/o compuestos de hierro, aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos. En realizaciones particulares, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado incluye menos de 10.000 ppm (es decir, 1% en peso), en otras realizaciones menos de 500 ppm, y en otras realizaciones menos de 100 ppm de tetracloruro de carbono. En estas u otras realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado incluye menos de 100 ppm, en otras realizaciones menos de 10 ppm, y en otras realizaciones menos de 5 ppm de hierro y/o compuestos de hierro, aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos.

En otras realizaciones más, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano es una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar que se proporciona directamente a partir de uno o más de los procedimientos descritos anteriormente para la síntesis de 1,1,1,3,3-pentacloropropano. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar carece sustancialmente de hierro y/o compuestos de hierro, aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar incluye menos de 100 ppm, en otras realizaciones menos de 10 ppm, y en otras realizaciones menos de 5 ppm de hierro y/o compuestos de hierro, aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar incluye tetracloruro de carbono. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar incluye de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 70% en peso, en otras realizaciones de aproximadamente 20% en peso a aproximadamente 60% en peso, y en otras realizaciones de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 50% en peso de tetracloruro de carbono basado en el peso total de la corriente. En una o más realizaciones, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar incluye uno o más compuestos clorados seleccionados de cloruro de vinilo, clorobutano, y cloroformo. En una o más realizaciones, el vapor de 1,1,1,3,3-pentacloropropano incluye de 0,1% en peso a 10% en peso, en otras realizaciones hasta 6% en peso, y en otras realizaciones hasta 5% en peso de uno o más compuestos clorados seleccionados de cloruro de vinilo, clorobutano, cloroformo, y sus combinaciones, basado en el peso total de la corriente.

Procedimiento para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno

Como se ha indicado anteriormente, se puede formar 1,1,3,3-tetracloropropeno mediante deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano en presencia de un ácido de Lewis y un agente oxidante. Los ácidos de Lewis ejemplares incluyen haluros de metales y semimetales, tales como haluros de aluminio, titanio, estaño, antimonio, y hierro. En realizaciones particulares, se utiliza cloruro férrico como ácido de Lewis. El ácido de Lewis se puede añadir seco o en suspensión. Los agentes oxidantes ejemplares incluyen diversos cloruros, inclusive cloro y cloruro de sulfurilo. En realizaciones particulares, se usa cloro como agente oxidante. Para facilitar la descripción, se pueden describir realizaciones específicas de esta invención con respecto al cloruro férrico y el cloro, y el experto en la técnica podrá extender fácilmente la práctica de estas realizaciones a otros ácidos de Lewis y agentes oxidantes. Se puede producir cloruro de hidrógeno como subproducto. El cloruro férrico se puede introducir en la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano antes o durante la reacción de deshidrocloración.

Cuando la reacción de deshidrocloración se realiza en un recipiente de reacción, el cloruro férrico se puede añadir individualmente y por separado al recipiente de reacción continuamente durante el curso de la reacción o periódicamente durante el curso de la reacción. Por ejemplo, el cloruro férrico se puede alimentar al recipiente de reacción una vez por cada 0,5 a 3 cambios del volumen líquido, en donde un cambio es el tiempo calculado como la relación del stock líquido en el recipiente de reacción al caudal líquido que sale del recipiente de reacción.

En una o más realizaciones, la cantidad de cloruro férrico presente durante la reacción de deshidrocloración es una cantidad catalítica, que se refiere a la cantidad que promueve la reacción de deshidrocloración. En una o más realizaciones, la cantidad de cloruro férrico presente durante la reacción de deshidrocloración puede ser de al menos 30 ppm, en otras realizaciones al menos 100 ppm, y en otras realizaciones al menos 200 ppm, basado en el peso de la mezcla de reacción, que incluye todos los constituyentes dentro de la parte inferior de la columna de destilación. En estas u otras realizaciones, la cantidad de cloruro férrico presente durante la reacción de deshidrocloración puede ser a lo sumo 10.000 ppm, en otras realizaciones a lo sumo 5000 ppm, y en otras realizaciones a lo sumo 3000 ppm, basado en el peso de la mezcla de reacción. En una o más realizaciones, la cantidad de cloruro férrico presente durante la reacción de deshidrocloración es de 30 a 10.000 ppm, en otras realizaciones de aproximadamente 100 a 5000 ppm, y en otras realizaciones de 200 a 3000 ppm, basado en el peso de la mezcla de reacción.

La cantidad de agente oxidante puede ser de 100 ppm a 3% en peso, o en otras realizaciones de 1.000 ppm a 10.000 ppm.

Un procedimiento para la preparación de 1,1,3,3-tetracloropropeno puede incluir destilación reactiva, que incluye la deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano en una zona de reacción en presencia de cloruro férrico para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno mientras se separa el 1,1,3,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno de la zona de reacción por destilación durante el curso de la reacción. En una o más realizaciones, el 1,1,3,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno se separan continuamente durante el curso de la reacción. En una o más realizaciones, el 1,1,1,3,3-pentacloropropano se alimenta continuamente al sistema de destilación reactiva. El sistema de destilación reactiva puede funcionar en un proceso continuo en donde la adición de corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y la separación del producto 1,1,3,3-tetracloropropeno, así como la separación del subproducto cloruro de hidrógeno, se realizan al mismo tiempo.

En una o más realizaciones, el sistema de destilación reactiva puede incluir una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación. La corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano entra en la zona de reacción, que generalmente se encuentra debajo de la zona de separación. El líquido en la zona de reacción se calienta y se agita. La práctica de la presente invención no está limitada por el procedimiento o mecanismo para proporcionar agitación y calor. Por ejemplo, la agitación se puede proporcionar a través de bucles de circulación bombeados o por movimiento. El calor puede proporcionarse a través de una camisa en el recipiente, o mediante intercambiadores de calor internos, o mediante intercambiadores de calor externos.

En una o más realizaciones, la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano no contiene más de 1.000 ppm de agua.

En una o más realizaciones, la etapa de destilación reactiva puede tener lugar a temperaturas superiores a 20°C, en otras realizaciones, superiores a 30°C, en otras realizaciones, superiores a 40°C, y en otras realizaciones, superiores a 50°C. En una o más realizaciones, la destilación reactiva puede tener lugar a una temperatura de 60°C a 160°C o, en otras realizaciones, de 80°C a 100°C.

En una o más realizaciones, la etapa de destilación reactiva puede tener lugar a presiones de al menos 4,9 kPa (0,05 atmósferas), en otras realizaciones, al menos 9,8 kPa (0,10 atmósferas), y en otras realizaciones, al menos 19,6 kPa (0,20 atmósferas). En estas u otras realizaciones, esta primera etapa de separación puede tener lugar a presiones de a lo sumo 49 kPa (0,50 atmósferas), en otras realizaciones, a lo sumo 39,2 kPa (0,40 atmósferas), y en otras realizaciones, a lo sumo 29,4 kPa (0,30 atmósferas). En realizaciones particulares, esta primera etapa de separación puede tener lugar a presiones de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,50 atmósferas), o en otras realizaciones, de aproximadamente 9,8 kPa (0,10 atmósferas) a 39,2 (0,40 atmósferas).

Procedimiento para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno usando destilación reactiva

Un procedimiento ejemplar para preparar 1,1,3,3-tetracloropropeno a partir de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado se muestra en la Figura 1. El procedimiento incluye proporcionar una corriente 12 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado y una fuente 14 de cloruro férrico, y suministrar las mismas a una columna 20 de destilación reactiva, en donde se destila 1,1,1,3,3-pentacloropropano bajo calor y presión apropiados para formar una fracción 22 de condensado, que puede incluir tanto 1,1,3,3-tetracloropropeno como cloruro de hidrógeno, así como otros subproductos volátiles.

La etapa de destilación reactiva deshidroclora selectivamente 1,1,1,3,3-pentacloropropano para producir cloruro de hidrógeno (HCl) y 1,1,3,3-tetracloropropeno, en la que se destilan en cabeza 1,1,3,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno. Como se ha sugerido anteriormente, la destilación reactiva puede tener lugar a temperaturas de 60°C a 160°C y presiones de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,5 atmósferas). Como también se ha sugerido anteriormente, se puede añadir cloruro férrico 14 a la corriente 12 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado antes de que la corriente 12 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado se introduzca en la columna 20 de destilación reactiva. En otras realizaciones, el cloruro férrico 14 se puede introducir en la corriente 12 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano purificado dentro de la columna 20 de destilación reactiva.

En una o más realizaciones, un agente oxidante 15 tal como el cloro se introduce en la columna 20 de destilación reactiva. Este agente oxidante 15 se puede introducir en la línea de alimentación que introduce la corriente 12 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, o en una línea de alimentación 17 que introduce directamente el agente oxidante 15 en la columna 20 de destilación reactiva.

Una fracción 24 de compuestos volátiles, que incluye principalmente cloruro de hidrógeno, se puede recoger de la columna 20 de destilación y darle salida.

La fracción 26 del fondo de la columna de destilación reactiva se puede dirigir a la purga 28 de productos finales pesados.

La fracción 22 de condensado, que también puede denominarse fracción 22 ácida de 1,1,3,3-tetracloropropeno o fracción 22 de condensación, es rica en 1,1,3,3-tetracloropropeno, y contiene cloruro de hidrógeno. La fracción 22 de condensado puede purificarse adicionalmente mediante la separación de cloruro de hidrógeno dentro de un separador 30 de cloruro de hidrógeno. En una o más realizaciones, el separador 30 de cloruro de hidrógeno puede incluir una torre de separación. En otras realizaciones, el separador 30 puede incluir una columna de destilación.

- La fracción 32 de compuestos volátiles, que incluye principalmente cloruro de hidrógeno, se puede dejar salir del separador 30 o recuperar en cabeza. Otros compuestos ligeros que tienen un punto de ebullición inferior al del 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado, se pueden recoger como una fracción 34 de destilado, que se puede extraer mediante una extracción lateral en parte superior en o cerca de la parte superior de una torre de destilación usada como un separador 30 de cloruro de hidrógeno. La fracción 34 de destilado se puede denominar también extracción 34 de productos finales ligeros.
- En una o más realizaciones, se puede introducir un gas separador 36 en el separador 30 en donde el separador 30 es una torre de separación.
- El producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado 38 se puede recuperar a través de una parte del fondo o una extracción 40 lateral inferior de una torre de destilación, en donde se usa una torre de destilación como separador 30. Cuando el separador 30 es una torre de destilación, la destilación puede tener lugar a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de aproximadamente 2,9 kPa (0,03 atmósferas) a 108 kPa (1,1 atmósferas).
- En una o más realizaciones, el producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado 38 se puede purificar adicionalmente usando, por ejemplo, técnicas de destilación adicionales para proporcionar un producto de la pureza deseada.
- Procedimiento para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno usando corriente parcialmente purificada
- Un procedimiento ejemplar para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno a partir de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado se muestra en la Figura 2. En primer lugar, se prepara 1,1,1,3,3-pentacloropropano dentro de un recipiente de reacción 50 combinando cloruro de vinilo 52, tetracloruro de carbono 54, polvo de hierro 56, y un organofosfato (por ejemplo, fosfato de tributilo) 58. Como se conoce generalmente en la técnica, la reacción que tiene lugar dentro de un reactor 50, que puede denominarse reacción de Kharasch, tiene lugar a temperaturas de aproximadamente 80°C a aproximadamente 125°C. La reacción de Kharasch combina cloruro de vinilo y tetracloruro de carbono (CTC) para producir 1,1,1,3,3-pentacloropropano. Como también se conoce en la técnica, cuando se suministra tetracloruro de carbono en exceso al reactor 50, la selectividad de la reacción se puede mejorar de este modo produciendo menos productos finales pesados.
- La corriente 60 de producto 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar sale del reactor 50 y se suministra a un evaporador de reflujo 64, en donde el 1,1,1,3,3-pentacloropropano y productos finales ligeros se separan como una fracción de cabeza 66 de los otros componentes, que pueden incluir productos finales pesados y componentes catalíticos. Los otros componentes, que tienen un punto de ebullición más alto e incluyen por ejemplo, organofosfatos, se separan como una fracción 68 de productos finales pesados. En realizaciones particulares, la fracción 68 de productos finales pesados puede dirigirse a la purga 70 de productos finales pesados o, dependiendo de la naturaleza de los productos finales pesados 68, ser suministrada como una corriente 72 de reciclaje de catalizador al reactor 50. En una o más realizaciones, el evaporador de reflujo 64 puede funcionar a temperaturas de 70°C a 120°C, y presiones de 1,96 kPa (0,02 atmósferas) a 6,9 kPa (0,07 atmósferas).
- La fracción de cabeza 66, que también se puede denominar corriente 66 del producto 1,1,1,3,3-pentacloropropano bruto, corriente 66 del producto 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar, o corriente 66 de destilado, contiene tetracloruro de carbono sin reaccionar y opcionalmente se puede purificar adicionalmente para separar el tetracloruro de carbono. Esto puede incluir destilación adicional a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de 6,9 kPa (0,07 atmósferas) a 49 kPa (0,5 atmósferas), para recuperar el tetracloruro de carbono y productos finales ligeros en una corriente 82 de productos finales ligeros. Por ejemplo, y como se muestra en la Figura 2, esta etapa de purificación puede tener lugar dentro de la columna de destilación 80 para producir la corriente 82 de productos finales ligeros, que es rica en tetracloruro de carbono, y una fracción 84 de productos finales del fondo, que es rica en 1,1,1,3,3-pentacloropropano. La corriente 82 de productos finales ligeros se puede denominar también fracción 82 de cabeza. La corriente 82 de productos finales ligeros se puede desechar como una purga 86 de productos finales ligeros. Dado que la corriente 82 de productos finales ligeros contiene tetracloruro de carbono sin reaccionar, puede reciclarse nuevamente al reactor 50 como una corriente de reciclaje 88. Cuando la corriente 82 de productos finales ligeros se recicla, algunos productos finales ligeros se pueden purgar también desde la purga 86 de productos finales ligeros para controlar la acumulación de componentes no deseados.
- La fracción de fondo 84, que se puede caracterizar como una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado, puede luego destilarse de manera reactiva según un procedimiento de la presente invención. La etapa de destilación reactiva deshidroclora selectivamente 1,1,1,3,3-pentacloropropano para producir cloruro de hidrógeno (HCl) y 1,1,3,3-tetracloropropeno, en donde se puede destilar continuamente en cabeza 1,1,3,3-tetracloropropeno y cloruro de hidrógeno. Por ejemplo, la corriente 90 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado se puede introducir en la columna 92 de destilación reactiva junto con el cloruro férrico 94. El cloruro férrico 94 puede denominarse también ácido de Lewis 94. Como se ha sugerido anteriormente, el cloruro férrico 94 se puede añadir seco o como una suspensión. Como con las realizaciones anteriores, el cloruro férrico 94 se puede añadir a la corriente 90 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado antes de que la corriente 90 se introduzca en la columna de destilación reactiva 92. En otras realizaciones, el cloruro férrico 94 se puede introducir en la corriente 90 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado dentro de la columna de destilación reactiva 92. En una o más realizaciones, el cloruro férrico 94 se puede introducir en la corriente 90 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano

parcialmente purificado antes de que la corriente 90 se introduzca en la columna de destilación reactiva 92 y directamente en la columna de destilación reactiva 92. Al igual que en las realizaciones anteriores, la columna de destilación reactiva 92 puede funcionar a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,5 atmósferas).

- 5 En una o más realizaciones, un agente oxidante 85, tal como el cloro, se introduce en la columna de destilación reactiva 92. Este agente oxidante 85 se puede introducir en la línea de alimentación que introduce la corriente 84 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, o en una línea de alimentación 87 que introduce directamente el agente oxidante 85 en la columna de destilación reactiva 92. El agente oxidante 85 se puede denominar también cloro 85. En una o más realizaciones, el agente oxidante 85 se puede introducir en la línea de alimentación que introduce la corriente 84 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y en la línea de alimentación 87 que introduce directamente el agente oxidante 85 en la columna de destilación reactiva 92.

Una fracción 96 de compuestos volátiles, que incluye principalmente cloruro de hidrógeno, se puede recoger de la columna de destilación 92 y dejarla salir.

- 15 La fracción de fondo 98 de la columna de destilación reactiva 92 se puede dirigir a la purga 100 de productos finales pesados.

La fracción de condensado 102, que es rica en 1,1,3,3-tetracloropropeno, se puede purificar adicionalmente mediante separación de cloruro de hidrógeno dentro de un separador 104 de cloruro de hidrógeno. En una o más realizaciones, el separador 104 de cloruro de hidrógeno puede incluir una torre de separación. En otras realizaciones, el separador 104 puede incluir una columna de destilación.

- 20 La fracción 106 de compuestos volátiles, que incluye principalmente cloruro de hidrógeno, se puede dejar salir del separador 104. Otros compuestos ligeros, que tienen un punto de ebullición inferior al del 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado, se pueden recoger como una fracción de destilado, que puede extraerse en o cerca de la parte superior de una torre de destilación usada como separador 104 de cloruro de hidrógeno.

- 25 El producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado 110 se puede recuperar por medio de una parte del fondo o una extracción 110 lateral inferior de una torre de destilación, en donde se usa una torre de destilación como separador 104. Cuando el separador 104 es una torre de destilación, la destilación puede tener lugar a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de 2,9 kPa (0,03 atmósferas) a 108 kPa (1,1 atmósferas).

- 30 En una o más realizaciones, el producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado 110 se puede purificar adicionalmente usando, por ejemplo, técnicas de destilación adicionales para proporcionar un producto de la pureza deseada. Por ejemplo, se puede utilizar la torre de destilación 112. En una o más realizaciones, se pueden usar etapas de purificación opcionales para cumplir con las especificaciones del cliente.

Procedimiento para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno usando corriente sin purificar

- 35 Un procedimiento ejemplar para producir 1,1,3,3-tetracloropropeno a partir de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar se muestra en la Figura 3. En primer lugar, se prepara 1,1,1,3,3-pentacloropropano dentro de un recipiente de reacción 120 combinando cloruro de vinilo 122, tetracloruro de carbono 124, polvo de hierro 126, y un organofosfato (por ejemplo, fosfato de tributilo) 128. Como se conoce generalmente en la técnica, la reacción que tiene lugar dentro de un reactor 120, que puede denominarse reacción de Kharasch, tiene lugar a temperaturas de aproximadamente 80°C a aproximadamente 125°C. Como se ha sugerido anteriormente, la reacción de Kharasch combina cloruro de vinilo y tetracloruro de carbono (CTC) para producir 1,1,1,3,3-pentacloropropano. Como también se conoce en la técnica, cuando se suministra tetracloruro de carbono en exceso al reactor 120, la selectividad de la reacción se puede mejorar de este modo produciendo menos productos finales pesados.

- 45 La corriente 130 del producto 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar sale del reactor 120 y se suministra a un evaporador a reflujo 134, en donde el 1,1,1,3,3-pentacloropropano y productos finales ligeros se separan, como una fracción de cabeza 136, de los otros componentes, que pueden incluir productos finales pesados y componentes catalíticos. Los otros componentes, que tienen un punto de ebullición más alto e incluyen, por ejemplo, organofosfatos, se separan como una fracción 138 de productos finales pesados. En realizaciones particulares, la fracción 138 de productos finales pesados se puede dirigir a una purga 140 de productos finales pesados o, dependiendo de la naturaleza de los productos finales pesados 138, suministrarse como una corriente 142 de reciclaje de catalizador al reactor 120. En una o más realizaciones, el evaporador a reflujo 134 puede funcionar a 50 temperaturas de 70°C a 120°C, y presiones de 1,96 kPa (0,02 atmósferas) a 6,9 kPa (0,07 atmósferas).

- 55 La fracción de cabeza 136, que puede denominarse corriente 136 del producto 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar, corriente 136 del producto 1,1,1,3,3-pentacloropropano bruto, o corriente 136 de destilado, sale del evaporador 134 y después se destila de manera reactiva según un procedimiento de la presente invención. La etapa de destilación reactiva deshidroclora selectivamente 1,1,1,3,3-pentacloropropano para producir cloruro de hidrógeno (HCl) y 1,1,3,3-tetracloropropeno, en la que el 1,1,3,3-tetracloropropeno y productos finales ligeros pueden destilarse continuamente en cabeza. Por ejemplo, la corriente 136 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar se puede

introducir en la columna de destilación reactiva 152 junto con el cloruro férrico 154. El cloruro férrico 154 puede denominarse también ácido de Lewis 154. Como en realizaciones anteriores, el cloruro férrico 154 se puede añadir seco o en suspensión. Como en realizaciones anteriores, el cloruro férrico 154 se puede añadir a la corriente 136 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar antes de que la corriente 136 se introduzca en la columna de destilación reactiva 152. En otras realizaciones, el cloruro férrico 154 se pueden introducir en la corriente 136 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar dentro de la columna de destilación reactiva 152. En una o más realizaciones, el cloruro férrico 154 se puede introducir en la línea de alimentación que introduce la corriente 136 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano antes de que la corriente 136 se introduzca en la columna de destilación reactiva 152 y directamente a la columna de destilación reactiva 152. Como en realizaciones anteriores, la columna de destilación reactiva 152 puede funcionar a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,5 atmósferas).

En una o más realizaciones, un agente oxidante 135, tal como el cloro, se introduce en la columna de destilación reactiva 152. El agente oxidante 135 puede denominarse también cloro 135. Este agente oxidante 135 se puede introducir en la línea de alimentación que introduce la corriente 136 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, o en una línea de alimentación 137 que introduce directamente el agente oxidante 135 en la columna de destilación reactiva 152. En una o más realizaciones, el agente oxidante 135 se puede introducir en la línea de alimentación que introduce la corriente 136 de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y directamente en la columna de destilación reactiva 152 por medio de la línea de alimentación 137.

Una fracción 156 de compuestos volátiles, que incluye principalmente cloruro de hidrógeno, se puede recoger de la columna de destilación reactiva 152 y dejarla salir.

La fracción de fondo 158 de la columna de destilación reactiva 152 se puede dirigir a la purga 160 de productos finales pesados.

La fracción de condensado 162, que es rica en 1,1,3,3-tetracloropropeno, se puede purificar adicionalmente mediante la separación de cloruro de hidrógeno dentro de un separador 164 de cloruro de hidrógeno. En una o más realizaciones, el separador 164 de cloruro de hidrógeno puede incluir una torre de separación. En otras realizaciones, el separador 164 puede incluir una columna de destilación. La fracción 166 de compuestos volátiles, que incluye principalmente cloruro de hidrógeno, se puede dejar salir del separador 164. Los otros componentes pesados, que incluyen el 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado, se pueden recoger como corriente 168.

El producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado se puede recuperar por medio de una parte del fondo o una extracción lateral inferior 168 de una torre de destilación, en donde se usa una torre de destilación como separador 164. Cuando el separador 164 es una torre de destilación, la destilación puede tener lugar a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de 2,9 kPa (0,03 atmósferas) a 108 kPa (1,1 atmósferas).

La corriente 168 puede purificarse adicionalmente para separar el producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado 176 de una corriente 175 de productos finales ligeros que contiene otros materiales ligeros de punto de ebullición más bajo en la corriente 168. Estos materiales ligeros pueden incluir, por ejemplo, tetracloruro de carbono sin reaccionar, así como otros compuestos clorados tales como cloruro de vinilo y similares. Esta separación puede tener lugar dentro de una columna de destilación 172. La corriente 175 de productos finales ligeros puede denominarse también fracción de cabeza 175. La corriente 175 de productos finales ligeros se puede desechar como una purga 173 de productos finales ligeros. Dado que la corriente 175 de productos finales ligeros contiene tetracloruro de carbono sin reaccionar, se puede reutilizar en el reactor 120 como un reciclaje. Cuando se recicla la corriente 175 de productos finales ligeros, algunos productos finales ligeros se pueden purgar también desde la purga 173 de productos finales ligeros para controlar la acumulación de componentes no deseados.

El producto deseado 176 se separa como una fracción 174 de productos finales pesados. En una o más realizaciones, la torre de destilación 172 puede funcionar a temperaturas de 60°C a 160°C, y presiones de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,5 atmósferas).

En una o más realizaciones, el producto 1,1,3,3-tetracloropropeno deseado 176 puede purificarse adicionalmente usando, por ejemplo, técnicas de destilación adicionales para proporcionar un producto de la pureza deseada. Por ejemplo, se puede utilizar una torre de destilación 178. En una o más realizaciones, se pueden usar etapas de purificación opcionales para cumplir con las especificaciones del cliente.

Para demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y probado los ejemplos siguientes. Sin embargo, los ejemplos no deben considerarse limitantes del alcance de la invención. Las reivindicaciones servirán para definir la invención

Ejemplos

Para las tablas siguientes, como anteriormente, HCC-1230za es representativo de 1,1,3,3-tetracloropropeno y HCC-240fa es representativo de 1,1,1,3,3-pentacloropropano.

El recipiente de reacción para todos los ejemplos fue un matraz de fondo redondo de vidrio Pyrex™ (Corning

ES 2 701 913 T3

Incorporated) de 3 litros, dotado de un embudo de adición graduado y una columna de destilación de vidrio Pyrex™ con camisa en vacío de tipo Oldershaw con 20 platos. En lo alto de la columna había una cabeza de reflujo y un condensador, con un tubo de extracción lateral que conducía a un receptor de producto. Todo el sistema estaba conectado a una fuente de vacío controlado. Los ejemplos se llevaron a cabo en una operación generalmente semi-discontinua, con muestras de cabeza discretas pesadas, recogidas y analizadas por cromatografía de gases. Se introdujo periódicamente 1,1,1,3,3-pentacloropropano en el matraz de fondo a través del embudo de adición.

Ejemplo 1 – Sin adición de cloro

En el Ejemplo 1, el matraz de fondo se cargó con 0,26 gramos de cloruro férrico anhidro (FeCl₃) y 290,7 gramos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano. Se aplicó vacío y calor hasta que el sistema comenzó a refluir. La extracción de producto de cabeza si inició usando una relación de reflujo de 0,7/1. En el transcurso de 292 minutos, la temperatura en cabeza aumentó gradualmente de 82 a 103°C, mientras que los fondos subieron de 92 a 113°C. Se recogieron siete muestras de cabeza cronometradas. Los moles acumulados de 1,1,3,3-tetracloropropeno recuperado y 1,1,1,3,3-pentacloropropano alimentado al final de cada periodo de recogida de muestras se muestran en la Tabla 1 y se representan gráficamente en la Figura 4. La velocidad de formación de 1,1,3,3-tetracloropropeno disminuyó con el tiempo, como lo muestra la pendiente decreciente de la línea de 1,1,3,3-tetracloropropeno. Tabla 1 – Datos del Ejemplo 1.

Tabla 1 – Datos del Ejemplo 1

Tiempo de funcionamiento acumulado, min	24	83	127	177	212	254	292
Duración de muestra de cabeza, min	24	59	44	50	35	42	38
Temperatura de cabeza, C	82	84	90	89	100	100	103
Temperatura del fondo, C	92	100	108	111	110	113	113
Presión absoluta, kPa (mm Hg)	13,1 (98)	13,1 (98)	13,1 (98)	13,1 (98)	13,1 (98)	13,1 (98)	13,1 (98)
Muestra de cabeza, gramos	51	147	92	105	83	111	65
Gramos acumulados de HCC-240fa cargado	291	485	705	929	929	929	1059
Incrementos de gramos de FeCl ₃ cargado	0,26	0	0	0	0	0	0
Moles acumulados de HCC-240fa cargado	1,34	2,24	3,26	4,29	4,29	4,29	4,89
Composición de la muestra de cabeza, % en peso							
HCC-1230za	99,2	99,1	91,7	69,2	43,1	38,8	33,7
HCC-240fa	0,8	0,9	8,2	30,6	56,6	61,1	66,3
Moles de cabeza							
HCC-1230za	0,282	0,807	0,469	0,406	0,198	0,239	0,122
HCC-240fa	0,002	0,006	0,035	0,149	0,216	0,313	0,199
HCC-1230za acumulado	0,282	1,090	1,558	1,964	2,162	2,401	2,523

Ejemplo 2 – Adición de cloro

El Ejemplo 2 se realizó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se rociaron 0,21 moles/hora de gas cloro en el líquido del matraz de fondo. Durante 370 minutos, la temperatura de cabeza se mantuvo esencialmente constante entre 80 y 85°C. La temperatura del fondo subió de 92 a aproximadamente 100°C durante los primeros 60 minutos, después se mantuvo ahí a lo largo de la duración. Los moles acumulados de 1,1,3,3-tetracloropropeno y 1,1,1,3,3-pentacloropropano se muestran también en la Figura 4 en comparación con el Ejemplo 1. La velocidad de formación de 1,1,3,3-tetracloropropeno permaneció esencialmente constante. La velocidad después de 150 minutos

ES 2 701 913 T3

fue mayor que en el Ejemplo 1, aunque se introdujo 1,1,1,3,3-pentacloropropano a una velocidad similar. Tabla 2 – Datos del Ejemplo 2.

Tabla 2 – Datos del Ejemplo 2

Tiempo de funcionamiento acumulado, min	30	85	121	182	220	286	329	370
Duración de muestra de cabeza, min	30	55	36	61	38	66	43	41
Temperatura de cabeza, C	85	81	81	83	82	82	80	83
Temperatura del fondo, C	92	98	99	100	101	102	101	101
Presión absoluta, kPa (mm Hg)	13,1 (98)	13,3 (100)	13,1 (98)	13,3 (100)	13,3 (100)	13,3 (100)	13,1 (98)	13,1 (98)
Muestra de cabeza, gramos	68	127	80	142	82	140	77	139
Gramos acumulados de HCC-240fa cargado	291	502	605	746	857	1034	1221	1221
Incrementos de gramos de FeCl ₃ cargado	0,27	0	0	0	0	0	0	0
Moles acumulados de HCC-240fa cargado	1,34	2,32	2,80	3,45	3,96	4,78	6,54	5,64
Composición de la muestra de cabeza, % en peso								
HCC-1230za	98,8	97,0	97,7	96,5	96,9	93,5	93,9	93,0
HCC-240fa	1,2	3,0	2,3	3,5	3,0	6,5	5,8	6,9
Moles de cabeza								
HCC-1230za	0,371	0,687	0,433	0,764	0,442	0,727	0,400	0,00
HCC-240fa	0,004	0,017	0,009	0,023	0,012	0,042	0,021	0,00
HCC-1230za acumulado	0,371	1,058	1,491	2,255	2,697	3,424	3,824	3,824

5 Ejemplo 3 – Sin adición de cloro, adición periódica de FeCl₃

Este ejemplo se realizó de manera similar al Ejemplo 1, excepto que se introdujeron 0,25 gramos de FeCl₃ anhidro junto con cada mol de 1,1,1,3,3-pentacloropropano añadido al matraz de fondo. No se alimentó cloro. Por tanto, se cargaron inicialmente al matraz 459,6 gramos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano y 0,53 gramos de FeCl₃. La mezcla se hirvió y el producto 1,1,3,3-tetracloropropeno se separó de la cabeza de la columna como anteriormente. La primera muestra de cabeza, 160,4 gramos, se recogió durante 63 minutos. Una mezcla de 0,26 gramos de FeCl₃ en 222,7 gramos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano se añadió lentamente al matraz de fondo mientras se recogía la siguiente muestra de cabeza. Se realizaron adiciones similares para las tres siguientes muestras de cabeza. Durante 402 minutos se mantuvieron constantes las temperaturas de cabeza entre 83 y 85°C. La temperatura de fondo aumentó lentamente de 92 a 98 grados. Los moles acumulados de 1,1,3,3-tetracloropropeno y 1,1,1,3,3-pentacloropropano se muestran en la Tabla 3 y en la Figura 5. De nuevo, la velocidad de formación de 1,1,3,3-tetracloropropeno permanecía mucho más alta con el tiempo que en el Ejemplo 1 con solo la carga inicial de FeCl₃. Tabla 3 – Datos del Ejemplo 3.

Tabla 3 – Datos del Ejemplo 3

Tiempo de funcionamiento acumulado, min	63	117	207	277	337	402
Duración de muestra de cabeza, min	63	54	90	70	60	65
Temperatura de cabeza, C	84	83	85	84	83	85

Temperatura del fondo, C	92	93	95	96	97	98
Presión absoluta, kPa (mm Hg)	13,7 (103)	13,3 (100)	13,1 (98)	13,3 (100)	13,1 (98)	13,1 (98)
Muestra de cabeza, gramos	160	163	270	187	152	192
Gramos acumulados de HCC-240fa cargado	460	682	1164	1396	1633	1633
Incrementos de gramos de FeCl ₃ cargado	0,53	0,26	0,63	0,29	0,32	0
Moles acumulados de HCC-240fa cargado	2,12	3,15	5,38	6,46	7,55	7,55
Composición de la muestra de cabeza, % en peso						
HCC-1230za	100	99,9	99,9	99,7	99,6	99,9
HCC-240fa	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1
Moles de cabeza						
HCC-1230za	0,891	0,904	1,496	1,033	0,843	1,067
HCC-240fa	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	0,001
HCC-1230za acumulado	0,891	1,796	3,292	4,326	5,168	6,235

Ejemplo 4 – Adición de cloro, sin FeCl₃ presente

En el Ejemplo 4 se probó el efecto catalítico del cloro solo. Por tanto, se cargaron en el matraz 373 gramos de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin FeCl₃. La mezcla se hirvió y el producto de cabeza se separó como anteriormente. Se recogieron tres muestras de cabeza en un tiempo total de funcionamiento de 85 minutos. Se realizó una adición de 1,1,1,3,3-pentacloropropano después de la segunda muestra de cabeza. Solo se formaron 0,03 moles de 1,1,3,3-tetracloropropeno después de 85 minutos, en comparación con 1-2 moles en tiempos similares de los ejemplos 1-3, lo que indica el efecto catalítico del FeCl₃.

Table 4 – Datos del Ejemplo 4

Tabla 4 – Datos del Ejemplo 4

Tiempo de funcionamiento acumulado, min	63	117	207	277	337	402
Duración de muestra de cabeza, min	63	54	90	70	60	65
Temperatura de cabeza, C	84	83	85	84	83	85
Temperatura del fondo, C	92	93	95	96	97	98
Presión absoluta, kPa (mm Hg)	13,7 (103)	13,3 (100)	13,1 (98)	13,3 (100)	13,1 (98)	13,1 (98)
Muestra de cabeza, gramos	160	163	270	187	152	192
Gramos acumulados de HCC-240fa cargado	460	682	1164	1396	1633	1633
Incrementos de gramos de FeCl ₃ cargado	0,53	0,26	0,63	0,29	0,32	0
Moles acumulados de HCC-240fa cargado	2,12	3,15	5,38	6,46	7,55	7,55
Composición de la muestra de cabeza, % en peso						
HCC-1230za	100	99,9	99,9	99,7	99,6	99,9
HCC-240fa	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1

ES 2 701 913 T3

Moles de cabeza						
HCC-1230za	0,891	0,904	1,496	1,033	0,843	1,067
HCC-240fa	0,000	0,001	0,001	0,003	0,003	0,001
HCC-1230za acumulado	0,891	1,796	3,292	4,236	5,168	6,235

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de 1,1,3,3-tetracloropropeno, comprendiendo el procedimiento: deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano, en donde dicha etapa de deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano tiene lugar en presencia de un agente oxidante.
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde dicha etapa de deshidrocloración de 1,1,1,3,3-pentacloropropano tiene lugar en presencia de un ácido de Lewis.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el ácido de Lewis es cloruro férrico.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el agente oxidante es cloro.
- 10 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración tiene lugar en presencia de 30 a 10.000 ppm de cloruro férrico.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración tiene lugar en presencia de 100 ppm a 3% en peso de cloro.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración incluye destilación reactiva.
- 15 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración tiene lugar a una presión de 4,9 kPa (0,05 atmósferas) a 49 kPa (0,5 atmósferas).
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración tiene lugar a una temperatura de 60°C a 160°C.
- 20 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración incluye destilación reactiva de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano sin purificar.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde la corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano incluye 1,1,1,3,3-pentacloropropano, tetracloruro de carbono, cloruro de vinilo, hierro, y al menos uno de aminas, nitrilos, amidas, y fosfatos.
- 25 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha etapa de deshidrocloración incluye destilación reactiva de una corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde dicha corriente de 1,1,1,3,3-pentacloropropano parcialmente purificado incluye 1,1,1,3,3-pentacloropropano, tetracloruro de carbono, y cloruro de vinilo.

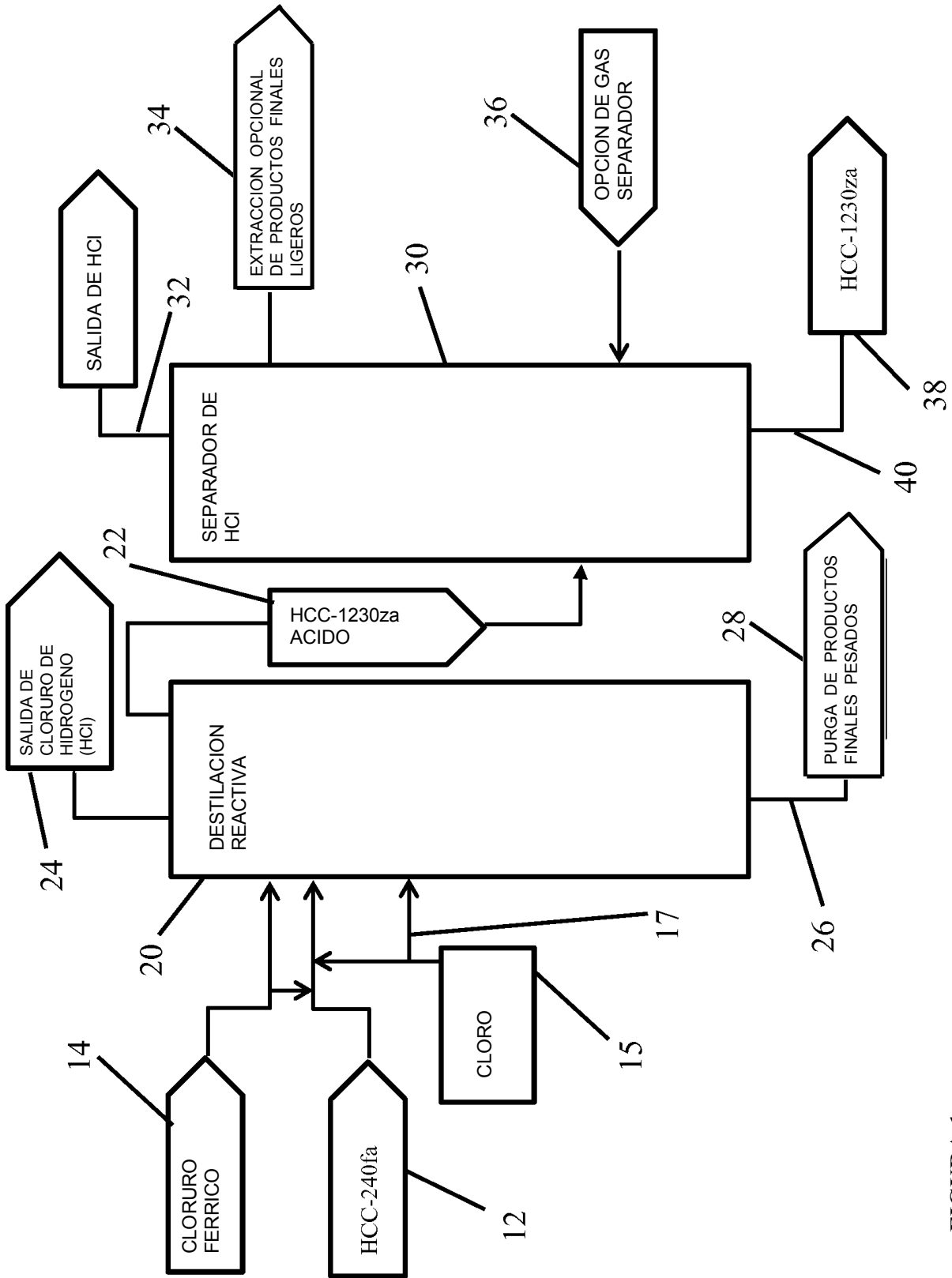


FIGURA 1

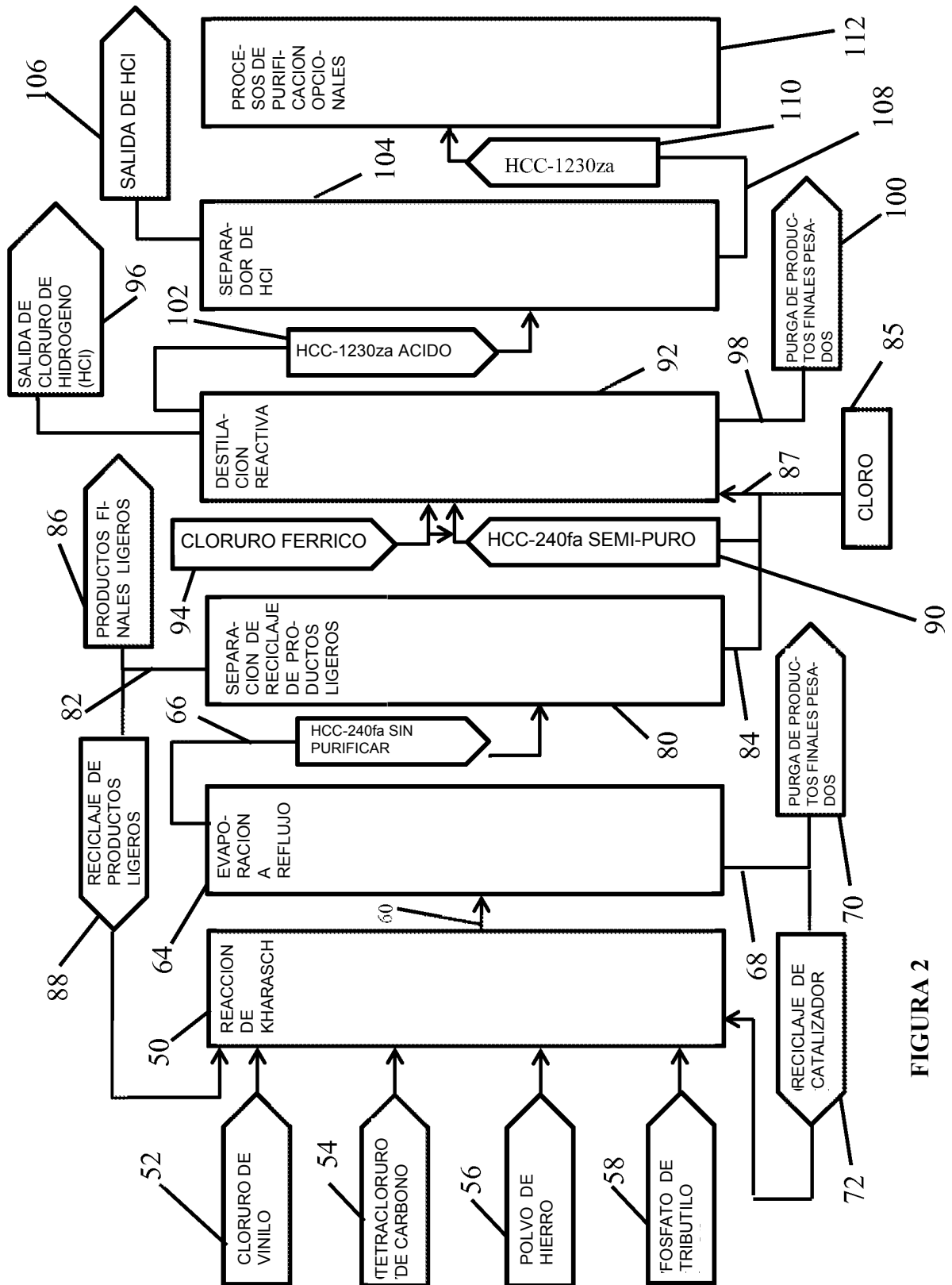


FIGURA 2

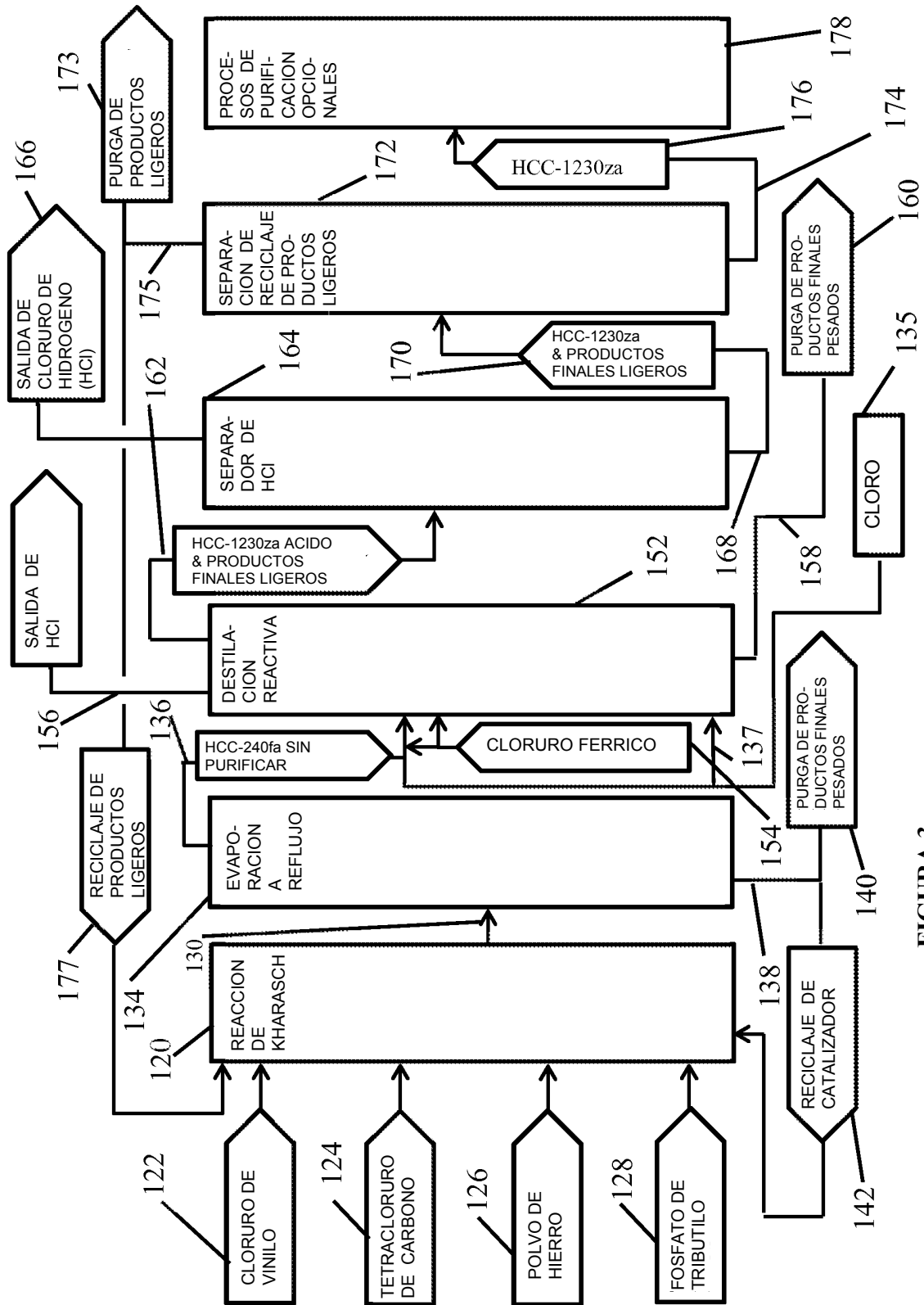


FIGURA 3

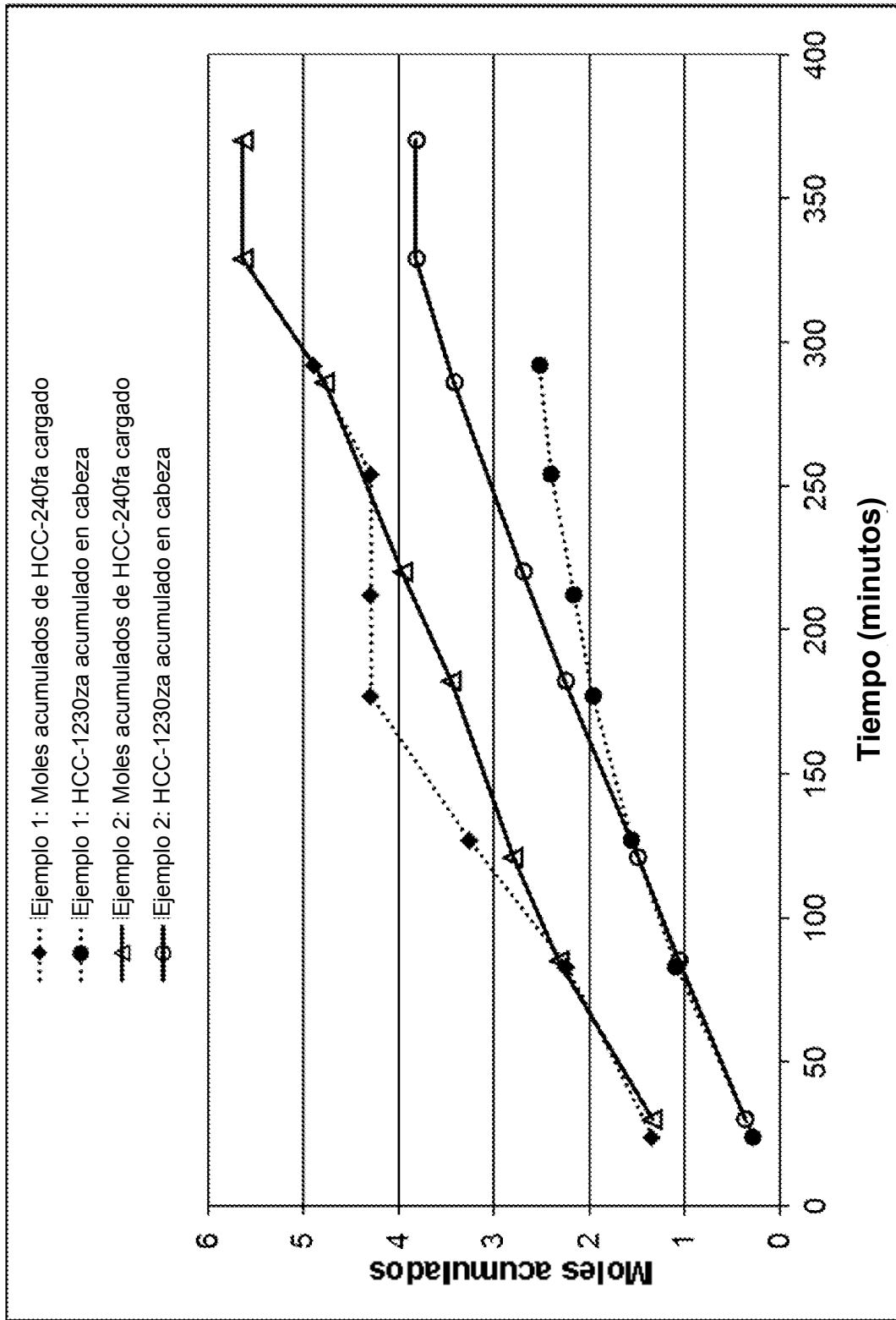


FIGURA 4

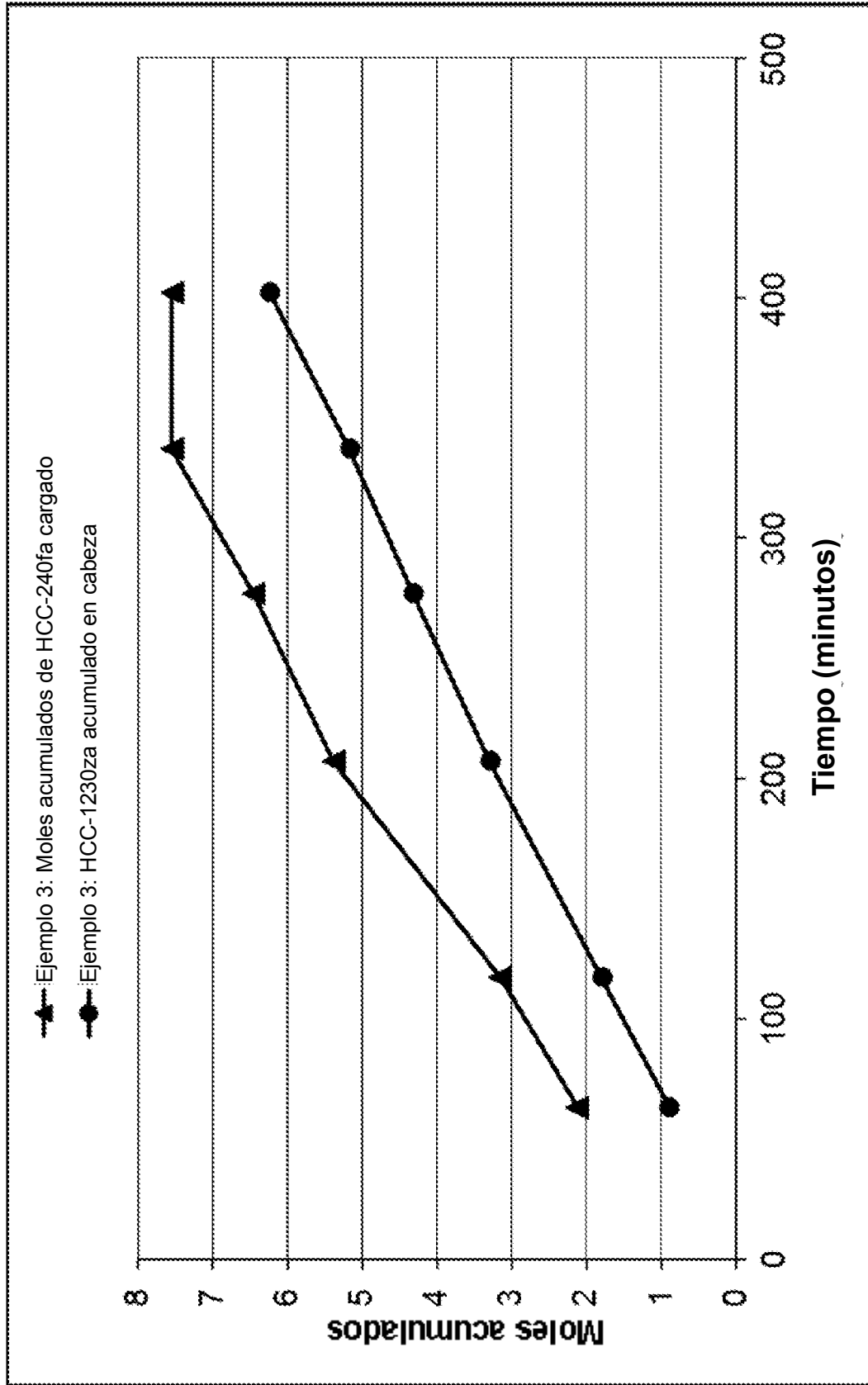


FIGURA 5