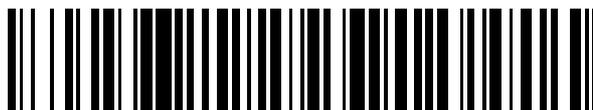


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 451**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/26** (2006.01)

**C07C 17/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2012 PCT/US2012/039906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2012 WO12170239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2012 E 12796160 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2718249**

54 Título: **Procedimiento para la producción de propenos clorados y/o fluorados**

30 Prioridad:

**08.06.2011 US 201161494455 P**

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

**31.07.2019**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)  
9330 Zionsville Road  
Indianapolis, IN 46268, US**

72 Inventor/es:

**TIRTOWIDJOJO, MAX MARKUS;  
KRUPER, WILLIAM J., JR.;  
CHAKRABORTY, DEBASHIS y  
HIRSEKORN, KURT FREDERICK**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 721 451 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

Procedimiento para la producción de propenos clorados y/o fluorados

**Campo**

5 La presente invención se refiere a procedimientos de una etapa para la producción de propenos clorados y/o fluorados como se define en la reivindicación 1.

**Antecedentes**

10 Se sabe que los propenos clorados y/o fluorados son útiles como monómeros en la fabricación de plásticos y resinas, y también encuentran uso como compuestos químicos intermedios en la fabricación de, p.ej., hidrofluoroolefinas. Se sabe que muchos de tales compuestos también son útiles como nematocidas e insecticidas, y de hecho, este puede ser su uso predominante.

15 La disponibilidad comercial de estos compuestos puede estar limitada indeseablemente por los procedimientos utilizados típicamente en su fabricación. Por ejemplo, se han hecho reaccionar propanos clorados y/o fluorados con oxígeno y en presencia de un catalizador y a temperaturas altas para producir propenos clorados. También se han obtenido propenos clorados y/o fluorados deseados deshidroclorando tricloropropenos en presencia de oxígeno o haciendo reaccionar dicloropropenos con cloro y/o cloruro de alilo y/o cloropropenos para proporcionar el propeno clorado deseado. Sin embargo, todos estos procedimientos son procedimientos multietapa complicados, y muchos requieren el uso de catalizadores y por tanto, la retirada de uno o más catalizadores del producto.

20 El procedimiento en el que se confía más habitualmente para la producción de un propeno clorado ilustrativo, 1,3-dicloropropeno, es en realidad un procedimiento para la producción de cloruros de alilo (véase por ejemplo el documento US 391467 A1).

En tales procedimientos, la cloración térmica de propeno proporciona una selectividad de aproximadamente 70-85% a cloruro de alilo y 15-30% a subproductos diclorados. Hasta aproximadamente 50% de los subproductos, a su vez, pueden comprender típicamente aproximadamente 50% 1,3-dicloropropeno, consistiendo el resto en otros propenos clorados, 1,2-dicloropropano, olefinas de seis carbonos y otros compuestos de seis carbonos clorados.

25 El documento JP5479207 describe la preparación de 1,3-dicloropropeno poniendo en contacto 1,2-dicloropropano con cloro a temperatura elevada.

30 Aunque este procedimiento representa una gran mayoría de la producción de 1,3-dicloropropeno, no es óptimo, al menos porque vincula la producción de 1,3-dicloropropeno con la velocidad de producción y demanda de cloruro de alilo. El procedimiento convencional también puede encontrarse insuficiente cuando el producto final es deseablemente un único isómero en lugar de una mezcla racémica. Se sabe que el isómero *cis* del 1,3-dicloropropeno es, por ejemplo, aproximadamente dos veces más activo como nematocida que el isómero *trans*. Sin embargo, aunque el isómero *cis* es ligeramente más volátil que el isómero *trans*, y por lo tanto debería ser separable por destilación fraccionada, se ha encontrado que tanto esta destilación como cualquier isomerización posterior del isómero *trans* son impedidas en gran medida por la presencia de una pequeña proporción de olefinas de seis carbonos que hierven muy cerca de la temperatura de ebullición de la fracción de propeno diclorado.

35 Aunque simplificados, se han desarrollado procedimientos de una etapa para la fabricación de propenos clorados y/o fluorados, estos procedimientos pueden tener una aplicabilidad comercial limitada debido a su rendimiento limitado. Ya sean multietapa o de una etapa, muchos de los procedimientos de fabricación convencionales para la producción de propenos clorados y/o fluorados pueden dar como resultado típicamente la formación de grandes cantidades de subproductos de reacción que deben ser separados del producto después y desechados, típicamente a un coste elevado, limitando además su potencial comercial.

45 Sería deseable por tanto proporcionar procedimientos mejorados para la producción de propenos clorados y/o fluorados. Más particularmente, tales procedimientos proporcionarían una mejora sobre el estado actual de la técnica si pudieran ser desacoplados de la fabricación de productos en los que son producidos como subproductos, o como una porción de una mezcla de subproductos de la que su separación es difícil. Los ahorros de costes y/o mejoras en la selectividad de reacción también proporcionarían una ventaja comercial y serían apreciados por la técnica.

**Breve descripción**

50 La presente invención proporciona procedimientos eficaces para la producción de propenos clorados y/o fluorados que comprenden *cis/trans* 1,3-dicloropropeno. Los procedimientos son procedimientos de una etapa, proporcionando de este modo ahorros significativos de tiempo, costes de operación y de capital sobre los procedimientos multietapa convencionales para la producción de propenos clorados. Además, los presentes procedimientos proporcionan una mezcla de reacción a partir de la cual el (los) propeno(s) clorado(s) y/o fluorado(s) son separados y/o purificados más fácilmente para proporcionar el producto final deseado que los procedimientos convencionales, y por tanto, pueden verse ahorros de costes adicionales.

Más específicamente, los procedimientos comprenden hacer reaccionar un dicloroetileno o un clorofluoroetileno con un metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano para proporcionar el propeno clorado o fluorado. El dicloroetileno o clorofluoroetileno tiene la fórmula  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ , donde X es Cl o F, mientras que el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano pueden tener deseablemente la fórmula  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , en donde a es 0-3. El propeno clorado o fluorado puede tener, en algunas realizaciones, la fórmula  $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{X}_a$ , en donde a es 0-3. Se conocen reacciones de este tipo, pero que implican etilenos con al menos tres sustituyentes de halógeno (cloro o flúor) en lugar de solo dos: documentos US2011/0083955 y US3446859.

El dicloroetileno o clorofluoroetileno comprende *cis/trans*-1,2-dicloroetileno, y el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano comprende cloruro de metilo. El propeno clorado y/o fluorado comprende *cis/trans* 1,3-dicloropropeno.

El presente procedimiento proporciona un producto bruto refinado más fácilmente que el de los procedimientos convencionales. Esto es, mientras que un procedimiento convencional para la producción de *cis*-1,3-dicloropropeno, la producción de cloruro de alilo, produce *cis*-1,3-dicloropropeno como subproducto en una mezcla que comprende además propenos clorados, 1,2-dicloropropeno, olefinas de seis carbonos y otros compuestos de seis carbonos clorados, el presente procedimiento proporciona un producto bruto que comprende *cis/trans*-1,3-dicloropropeno, así como los subproductos principales tricloropentadieno y tricloroheptadieno. Como resultado, el dicloropropeno deseado puede ser separado usando cloración y/o una destilación simple.

Deseablemente, los procedimientos se realizarán a temperaturas ambientales o mayores, o a una presión de al menos 1,38 MPa (200 psig), o al menos 1,72 MPa (250 psig). La temperatura de los procedimientos puede ser ventajosamente más baja que las utilizadas en los procedimientos convencionales, es decir, la temperatura puede ser menos que 600 °C, o menos que 500°C, o menos que 400°C. En algunas realizaciones, pueden utilizarse diluyentes para reducir la temperatura dentro del reactor y, si se desean los mismos, pueden elegirse de diluyentes inertes,  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , HCl, o combinaciones de estos.

Pueden utilizarse catalizadores en el procedimiento, y en las realizaciones donde se deseen los mismos, pueden utilizarse iniciadores de radicales libres, tales como los que comprenden cloro, p.ej., tetracloruro de carbono, hexacloroetano, benzotricloruro, hexacloroacetona, cloro o combinaciones de estos. La relación de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  a  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  puede ser ventajosamente mayor que 1,0. Pueden utilizarse combinaciones de uno o más de presión elevada, temperaturas más bajas, el uso de un catalizador, y la relación de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  a  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  para proporcionar mejoras adicionales a la velocidad de conversión, la selectividad y/o los ahorros de costes proporcionados por el procedimiento.

### Descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra un diagrama esquemático de un procedimiento según una realización.

### Descripción detallada

La presente memoria descriptiva proporciona ciertas definiciones y métodos para definir mejor la presente invención y para guiar a los expertos habituales en la técnica en la práctica de la presente invención. La provisión, o la falta de la provisión, de una definición para un término o frase particular no significa que implique ninguna importancia particular, o falta de la misma. Por el contrario, y a menos que se indique otra cosa, los términos son para ser entendidos según el uso convencional por los expertos habituales en la técnica relevante.

Los términos “primero”, “segundo” y similares, como se emplean en la presente memoria, no denotan ningún orden, cantidad o importancia, sino que más bien se usan para distinguir un elemento de otro. También, los términos “un” y “una” no denotan una limitación de cantidad, sino que más bien denotan la presencia de al menos uno del elemento referenciado, y los términos “parte delantera”, “parte trasera”, “parte inferior” y/o “parte superior”, a menos que se indique otra cosa, se usan meramente por conveniencia de descripción, y no se limitan a ninguna posición u orientación espacial.

Si se describen intervalos, los puntos extremos de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad son inclusivos y combinables independientemente (p.ej., intervalos de “hasta 25% en peso, o, más específicamente, 5% en peso a 20% en peso”, es inclusivo de los puntos extremos y todos los valores intermedios de los intervalos de “5% en peso a 25% en peso”, etc.). Como se emplea en la presente memoria, el porcentaje (%) de conversión pretende indicar el cambio en el flujo molar o de masa del reaccionante en un reactor en relación al flujo entrante, mientras que el porcentaje (%) de selectividad significa el cambio en el caudal molar del producto en un reactor en relación al cambio de caudal molar de un reaccionante.

La referencia en toda la memoria descriptiva a “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita en conexión con una realización está incluida en al menos una realización. Por tanto, la aparición de la frase “en una realización” en diversos lugares de toda la memoria descriptiva no está haciendo referencia necesariamente a la misma realización. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden ser combinados de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones.

Además, puede usarse "M1" como abreviatura para cloruro de metilo, puede usarse "M2" como abreviatura para cloruro de metileno, puede usarse "M3" como abreviatura para cloroformo, y puede usarse "M4" como abreviatura para tetracloruro de carbono. De manera similar, puede usarse "DCE" como abreviatura para 1,2-dicloroetileno, puede usarse "DCP" como abreviatura para 1,3-dicloropropeno, puede usarse "DCHDE" como abreviatura para diclorohexadieno, puede usarse "TCPDE" como abreviatura para tricloropentadieno, y puede usarse "TCHTE" como abreviatura para tricloroheptatrieno.

En toda la memoria descriptiva, la fórmula  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ , en donde X es Cl o F, indica el cloroetileno o clorofluoroetileno, según sea el caso, mientras que la fórmula  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , en donde a es 0-3 y cada X es independientemente Cl o F, puede usarse para indicar el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano. Finalmente, la fórmula  $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{X}_a$ , en donde a es 0-3 y cada X es independientemente Cl o F respectivamente, indica el (los) propeno(s) clorado(s) y/o fluorado(s).

La presente invención proporciona procedimientos eficaces para la producción de propenos clorados y/o fluorados. Los presentes procedimientos comprenden solo una etapa, la reacción de un dicloroetileno o un clorofluoroetileno con un metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano, proporcionando así un ahorro significativo de tiempo y materiales en comparación con los procedimientos convencionales. Adicionalmente, los presentes procedimientos pueden llevarse a cabo a temperaturas más bajas que los procedimientos convencionales, proporcionando así ahorros de costes, a la vez de proporcionar aún también rendimientos comercialmente aceptables no conseguidos por los procedimientos de alta temperatura convencionales.

Además, los presentes procedimientos proporcionan este buen rendimiento de producto a la vez que proporcionan también un rendimiento bajo, p.ej., menos que 20%, o incluso menos que 10% de residuos/subproductos. El uso de catalizadores puede proporcionar mejoras adicionales, p.ej., a las velocidades de conversión y a la selectividad, como también lo puede la optimización de la relación molar de los reaccionantes.

En realizaciones adicionales, pueden optimizarse una o más condiciones de reacción del procedimiento de una etapa, a fin de proporcionar incluso ventajas adicionales, es decir, mejoras en selectividad, conversión o producción de subproductos de reacción. En ciertas realizaciones, se optimizan múltiples condiciones de reacción, y pueden verse incluso mejoras adicionales en selectividad, conversión y producción de subproductos de reacción producidos.

Debido a tales mejoras, el procedimiento de una etapa de la presente invención puede proporcionar velocidades de conversión del metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano de al menos 2%, o 5%, o 10%, o hasta 15%, o en algunos casos, incluso hasta 20% o mayores, sin reducir sustancialmente la selectividad al propeno clorado y/o fluorado. Pueden verse velocidades de conversión de dicloroetileno o clorofluoroetileno de al menos 5%, o al menos 10%, o al menos 15%, o incluso hasta 20% o mejores. También pueden proporcionarse concentraciones de impurezas, tales como impurezas redox, de menos que 5 por ciento en moles, menos que 2 por ciento en moles, y en algunas realizaciones, incluso menos que 0,5 por ciento en moles. Los presentes procedimientos también proporcionan, sorprendentemente, selectividades al propeno clorado y/o fluorado de al menos 50%, o hasta 60%, hasta 70%, hasta 80% cuando la conversión de cloroetileno o clorofluoroetileno es 30% o menos, o hasta 95% cuando la conversión de cloroetileno o clorofluoroetileno es 20% o menos.

El cloroetileno o clorofluoroetileno comprende *cis/trans*-dicloroetileno.

El metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano utilizado en los presentes procedimientos comprende cloruro de metilo.

Los presentes procedimientos pueden utilizarse ventajosamente para producir propenos clorados y/o fluorados en una etapa. Los propenos clorados y/o fluorados que pueden producirse según el presente procedimiento comprenden *cis/trans*-1,3-dicloropropenos.

El cloroetileno comprende *cis/trans*-dicloroetileno, el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano comprende cloruro de metilo, y el propeno clorado y/o fluorado comprende *cis/trans*-1,3-dicloropropenos.

Las condiciones de reacción del procedimiento de una etapa que pueden optimizarse incluyen cualquier condición de reacción ajustada convenientemente, p.ej., que pueda ajustarse por medio de la utilización de equipos y/o materiales ya presentes en el punto de fabricación, o que pueda obtenerse a bajo coste de recursos. Los ejemplos de tales condiciones incluyen, pero no se limitan a, ajustes en la temperatura, presión, caudales, relaciones molares de reaccionantes, uso de catalizadores o iniciadores, etc.

En una realización, la presión de reacción se optimiza ventajosamente, y puede proporcionar selectividades al propeno clorado y/o fluorado mejores que las llevadas a cabo a presiones ambientales o más bajas. Más específicamente, se esperan mejoras para al menos la selectividad al propeno clorado y/o fluorado a presiones mayores que 0 MPa (0 psig), o mayores que 137,9 kPa (20 psig), o mayores que 241,3 MPa (35 psig), esperándose que la mejora aumente con el aumento de la presión, hasta 1,38 MPa (200 psig), o hasta 2,07 MPa (300 psig), o hasta 2,76 MPa (400 psig), o incluso hasta 3,45 MPa (500 psig) y mayores. Se estima que optimizar al menos la presión de la reacción de este modo proporciona una selectividad al propeno clorado y/o fluorado de al menos 60%, o hasta 70%, o hasta 80%, o, en algunas realizaciones, hasta 95%. En otras realizaciones, los presentes procedimientos pueden llevarse a cabo a

presión ambiental.

La temperatura de la reacción también puede optimizarse, y se esperan resultados sorprendentes cuando se disminuya la temperatura, en particular cuando se haga en combinación con optimización de la presión. Esto es, aunque los procedimientos convencionales requieren típicamente temperaturas de al menos 550°C, el presente procedimiento puede llevarse a cabo a menos que 600°C, o menos que 500°C, o menos que 450°C, o menos que 400°C, mientras que proporcionan aún mejoras a las conversiones de los reaccionantes, la selectividad al producto, y disminuyen el coste de capital asociado con el uso del reactor.

La relación molar de los reaccionantes también puede optimizarse. Aunque puede usarse una relación 1:1 de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  a  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  o más baja, la provisión de un exceso estequiométrico de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  puede proporcionar mejoras al presente procedimiento. Más particularmente, puede utilizarse cualquier relación molar de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a/\text{CHCl}=\text{CHX}$  en la que esté en exceso  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , y se espera que dé como resultado mejoras al procedimiento, ya sea en la forma de aumentos en la conversión o la selectividad, o disminuciones en la producción de impurezas. Las relaciones molares mayores que 1:1, o mayores que 1,5, o mayores que 2, o incluso mayores que 3:1, pueden proporcionar mejoras al menos incrementales a la selectividad a los productos deseados. Como con las mejoras a la temperatura, cualesquiera ajustes en la relación molar pueden proporcionar efectos sinérgicos, si no mejoras al menos combinatoriales, cuando se utilizan conjuntamente con aumentos en la presión de reacción.

Se utilizan catalizadores o iniciadores para potenciar el presente procedimiento. Sorprendentemente, la utilización de los mismos, en particular conjuntamente con cualquiera de las otras optimizaciones de condiciones, no da como resultado un aumento en la producción de impurezas redox por el procedimiento, sino que proporciona selectividades al propeno clorado y/o fluorado de al menos 60%, o hasta 70%, o hasta 80%, o, en algunas realizaciones, hasta 90% o incluso más altas.

Cualquier catalizador o iniciador capaz de potenciar al menos marginalmente la selectividad del procedimiento de la invención para el propeno clorado y/o fluorado puede utilizarse por sí mismo o en una combinación con otros. Se cree que los catalizadores/iniciadores capaces de hacer eso incluyen los que son capaces de retirar hidrógeno de metano, clorometanos, fluorometanos o clorofluorometanos para producir el radical correspondiente. Por ejemplo, en el caso del cloruro de metilo, el catalizador/iniciadores son capaces de retirar hidrógeno del cloruro de metilo para formar un radical clorometilo, p.ej.,  $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . Tales iniciadores de radicales libres son bien conocidos por los expertos en la técnica, y se han revisado, p.ej., en "Aspects of some initiation and propagation processes," Bamford, Clement H. Univ. Liverpool, Liverpool, UK., Pure and Applied Chemistry, (1967), 15(3-4),333-48, y Sheppard, C. S.; Mageli, O. L. "Peroxides and peroxi compounds, organic," Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3ª Ed. (1982), 17, 27-90.

Tales catalizadores pueden comprender típicamente uno o más grupos cloro o peróxido y/o exhibir movilidad/actividad de fase en el reactor. Como se emplea en la presente memoria, la frase "movilidad/actividad de fase en el reactor" significa que está disponible una cantidad sustancial del catalizador o iniciador para generar radicales libres de energía suficiente que pueden iniciar y propagar una producción eficaz del producto, propeno clorado y/o fluorado, dentro de las limitaciones de diseño del reactor.

En general, el catalizador/iniciador debe tener energías de disociación homolítica suficientes, de tal modo que se genere el máximo teórico de radicales libres a partir de un iniciador dado bajo la temperatura/tiempo de residencia del procedimiento. Es especialmente útil usar iniciadores de radicales libres en concentraciones donde se impida la cloración por radicales libres de radicales incipientes debido a concentración o reactividad bajas. Los diperoxidos ofrecen una ventaja de no ser capaces de propagar procedimientos competitivos (p.ej., la cloración por radicales libres de cloruro de metileno a cloroformo y tetracloruro de carbono).

Los ejemplos de catalizadores/iniciadores adecuados que comprenden cloro incluyen, pero no se limitan a, tetracloruro de carbono, hexacloroacetona, cloro, cloroformo, hexacloroetano, fosgeno, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, triclorometilbenceno, los que comprenden grupos funcionales alquilarilo perclorados, o hipocloritos orgánicos e inorgánicos, aminas cloradas (cloramina) y amidas o sulfonamidas cloradas tales como chloramine-T<sup>®</sup>, y similares. También pueden utilizarse combinaciones de cualquiera de estos.

El tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y el gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ) son solo dos ejemplos de catalizadores/iniciadores que están fácilmente disponibles en el mercado y se integran fácilmente en el presente procedimiento, y puede preferirse su uso en realizaciones en donde se desee el uso de un catalizador o iniciador.

Los ejemplos de catalizadores/iniciadores adecuados que comprenden uno o más grupos peróxido incluyen peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso, peróxidos o hidroperóxidos alifáticos y aromáticos, que incluyen peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de cumilo y similares.

Además pueden tener utilidad iniciadores de bis-azo para efectuar la adición de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  a  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  en las condiciones de esta invención.

Cualquiera que sea el catalizador o iniciador deseado, los expertos habituales en la técnica conocen bien los métodos para determinar la concentración y método de introducción apropiados del mismo. Por ejemplo, muchos catalizadores/iniciadores se introducen típicamente en la zona del reactor como una alimentación independiente, o en

disolución con otros reaccionantes, p.ej.,  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ , que pueden evaporarse antes de la zona de reacción. También, pueden introducirse iniciadores con un punto de ebullición bajo con diluyentes gaseosos inertes tales como  $\text{N}_2$ .

La cantidad de cualquier catalizador o iniciador utilizado dependerá del catalizador/iniciador elegido particular, así como las otras condiciones de reacción. En términos generales, se debe utilizar suficiente catalizador/iniciador para proporcionar alguna mejora a las condiciones del procedimiento de la reacción (p.ej., una reducción en la temperatura requerida) o los productos realizados, pero que sin embargo no sea más que la que proporcione algún beneficio adicional, aunque solo fuera por razones de practicidad económica. Para fines de ilustración solamente, entonces, se espera, en las realizaciones en donde se utilice deseablemente un catalizador o iniciador que comprenda tetracloruro de carbono, que las concentraciones útiles del mismo varíen de 5 ppm a 200.000 ppm, o de 10 ppm a 100.000 ppm, o de 20 ppm a 50.000 ppm, incluyendo todos los subintervalos entre las mismas.

El procedimiento puede ser potenciado adicionalmente sometiendo el procedimiento o la zona del reactor a fuentes de láser de pulsos o de luz UV/visible continua a una longitud de onda adecuada para inducir la fotólisis del catalizador/iniciador de radicales, como explica Breslow, R. en *Organic Reaction Mechanisms* W.A. Benjamin Pub, Nueva York p 223-224. Las longitudes de onda de 300 nm a 700 nm de la fuente de luz son suficientes para disociar los iniciadores de radicales disponibles en el mercado. Tales fuentes de luz incluyen, p.ej. lámparas de descarga UV Hanovia, lámparas de luz ultravioleta o incluso haces de láser pulsados de longitud de onda o energía apropiadas que están configurados para irradiar la cámara del reactor. Alternativamente, pueden generarse radicales clorometilo a partir de descarga de microondas a una fuente de alimentación de bromoclorometano introducida en el reactor, como explica Bailleux et al., en *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2005, vol. 229, pp. 140-144.

Como se mencionó anteriormente, la presente invención proporciona procedimientos económicos para la producción de propenos clorados y/o fluorados, es decir, en donde una o más de las condiciones de reacción se optimizan. En ciertas realizaciones preferidas, puede utilizarse un iniciador juntamente con una temperatura más baja y una presión aumentada para proporcionar un procedimiento que dé como resultado una corriente de producto con cantidades más bajas de impurezas. Por ejemplo, se espera que el uso de tetracloruro de carbono como iniciador en cantidades tan bajas como 6% proporcione conversiones de dicloroetileno mayores que 15% a temperaturas de 420°C y presiones de 1,79 MPa (260 psig).

Operando a temperaturas más bajas que 600°C, o menos que 500°C, no solo se proporcionan ahorros de costes del procedimiento, sino costes de capital más bajos asociados con el uso del reactor. Y sin embargo, en estas realizaciones de la invención, pueden verse conversiones de  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  de al menos 5%, o al menos 10%, o al menos 15%, o incluso hasta 20% o incluso mayores, junto con conversiones de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  de al menos 2%, o 5%, o 10%, o hasta 20%, o en algunos casos, incluso hasta 40% o mayores, y selectividades al propeno clorado y/o fluorado de al menos 50%, o hasta 60%, hasta 70%, o hasta 80% cuando la conversión de  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  es 30% o menos, o incluso hasta 95% cuando la conversión de  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  es 20% o menos.

Sorprendentemente, las condiciones de fase gaseosa descritas en la presente memoria para la producción de propenos clorados y/o fluorados a partir de la reacción de metano, clorometanos, fluorometanos o clorofluorometanos que tienen la fórmula  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , en donde a es de 0-3, y cloroetilenos o clorofluoroetilenos que tienen la fórmula  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ , en donde X es Cl o F, muestran una regioselectividad preferida para el *cis*-1,3-dicloropropeno al *trans* correspondiente en 10% o la relación molar de *cis/trans* de 1.1.

El presente procedimiento puede realizarse en cualquier reactor adecuado. Deseablemente, el reactor utilizado será uno en donde las condiciones de reacción sean alteradas sencilla y fácilmente como se desee, y también, que pueda funcionar sin daño o atascamiento en las condiciones seleccionadas. Se espera que éstas incluyan camisas y reactores multitubo cercanos a la isothermicidad, donde pueda conseguirse la temperatura deseada por medio de la utilización de un campo de transferencia de calor.

También pueden usarse reactores cilíndricos o tubulares adiabáticos, y si se usan, pueden tener cualquier relación de aspecto de longitud a diámetro deseada, siempre y cuando sea posible un precalentamiento hasta la temperatura de reacción deseada. Si se utiliza un reactor adiabático, puede usarse una relación  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a/\text{CHCl}=\text{CHX}$  más grande, p.ej. 1.3 o mayor, o diluyentes adecuados, tales como diluyentes inertes o  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , a fin de limitar el aumento de temperatura adiabática, es decir, hasta un aumento en temperatura menor que 50°C, preferiblemente un aumento en temperatura de solo de 10°C a 20°C. Alternativamente, también puede emplearse una serie de reactores adiabáticos con al menos un inter-refrigerador dispuesto de manera operativa en relación a los mismos para obtener la conversión global deseada, a la vez de mantener el aumento de temperatura deseado dentro de cada reactor.

Se muestra una realización del procedimiento provisto en la Figura 1. Más particularmente, como se muestra en la Figura 1, el procedimiento 100 hace uso de evaporadores 102 y 106, reactor 104, tambor 108 de enfriamiento, y columnas 110, 112, 114 y 116 de separación. Durante la operación del procedimiento 100, el metano, clorometano, fluorometanos o clorofluorometano se evapora y/o calienta en el evaporador 102, mientras que el dicloroetileno o clorofluoroetilenos y cualquier catalizador/iniciador deseado se evapora y/o calienta en el evaporador 106. Después de vaporizar los reaccionantes e iniciador y precalentarlos hasta la temperatura deseada, los reaccionantes se alimentan al reactor 104 para conseguir una conversión y selectividad a DCP deseadas.

5 La mezcla de reacción se enfría después en el tambor 108 de enfriamiento para detener la reacción y para obtener un producto. El producto bruto se alimenta después a la primera columna 110 de separación para recuperar HCl anhidro en la corriente 118 de cabeza. La corriente de colas de la primera columna 110 de separación se alimenta después a una segunda columna 112 de separación para purificar  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  no reaccionado en la corriente 126 de cabeza. La corriente 126 de cabeza se recicla después al reactor 104 después de ser mezclada con  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  de reconstitución fresco en el evaporador 102.

10 Los subproductos de ebullición media, es decir, subproductos con puntos de ebullición entre  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  y  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ , pueden purgarse mediante cualquier extractor 120 lateral de la segunda columna 112 de separación o como una purga de la corriente 126 de cabeza. La corriente de colas de la segunda columna 112 de separación se alimenta después a la tercera columna 114 de separación, donde el  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  no reaccionado se extrae en cabeza por medio de la tubería 128 para ser reciclada al reactor 104 después de ser mezclada con alimentación de  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  fresco en el evaporador 106. Alternativamente, los subproductos de ebullición media también pueden purgarse de la tubería 128 de cabeza.

15 El DCP bruto que sale del fondo de la tercera columna 114 de destilación se purifica adicionalmente de subproductos más pesados como corriente 122 de cabeza en la última columna 126 de separación. Alternativamente, antes de alimentar el DCP bruto a la columna 116 de separación, algunos de los subproductos pesados identificados en el producto bruto tales como pentadieno y heptadieno clorados podrían ser también clorados adicionalmente para mejorar adicionalmente la pureza del DCP en la cabeza 122 de la columna final.

### Ejemplos

#### 20 Ejemplo 1

Materiales. El cloruro de metilo (M1) se adquirió en Airgas. La hexacloroacetona (HCA) y el tetracloruro de carbono (M4) se usaron como se recibieron de Aldrich. El 1,2-dicloroetileno (DCE) se adquirió en Aldrich (98% de pureza) como una mezcla de isómeros (85% *trans*, 15% *cis*) y se almacenó en nitrógeno en todo momento. El 1,3-dicloropropeno (DCP) se adquirió en Aldrich (98% de pureza) como una mezcla de isómeros (53% *cis*, 47% *trans*).

25 Un reactor que tenía un tubo reactor con un diámetro exterior de 1,90 centímetros (0,75 pulgadas) está construido con material Hastelloy-C para permitir temperaturas altas (>450°C) y presiones altas (2,76 MPa, 400 psig) además de su resistencia a la corrosión por HCl. La pared exterior de la zona de reacción (25,4 centímetros (10 pulgadas) de largo, 49,5 cm<sup>3</sup> de volumen) es calentada por calentadores de banda controlados por termopares. Los gases reaccionantes, en la relación de mezcla de M1/DCE de 1 a 4, se usan a temperaturas de 350°C a 420°C y una presión de 1,79 a 2,76 MPa (260 a 400 psig) y se mezclan y precalientan antes de entrar en la zona de reacción, que está a una temperatura de 230°C a 240°C.

30 Por debajo de la zona de reacción está instalado un recipiente de separación a temperatura ambiente (3,78 litros, 1 galón) para recoger el condensado del efluente del reactor. Después de purgar nitrógeno, HCl y ligeros, las muestras del producto de reacción se recogen para análisis.

35 Después de cada ejecución, el tubo reactor se limpia para retirar los depósitos de coque. Para ejecuciones en las que se va a cuantificar la producción de coque total, el coque se recoge y se pesa. Para evaluar la cantidad de coque suspendido dentro de una muestra del producto de reacción, todos los volátiles se retiran por medio de destilación a temperatura baja, presión reducida, seguido de secado de los sólidos durante una noche en una estufa de vacío.

40 La muestra del producto de reacción se rocía ligeramente con aire para retirar la masa de cualquier M1 o HCl remanente. Las porciones de las disoluciones, típicamente de color oscuro, se filtran (membrana de PTFE de 0,1 µm) para retirar las partículas de coque suspendidas en la muestra. Después la muestra filtrada se analiza con un Agilent 6890 GC equipado con una torre de muestreo automatizada y un detector de conductividad térmica (TCD). Los detalles del método se dan a continuación.

Columna: J&W Scientific DB-5 (Cat. 122-5032) 30 m x 0,25 mm (película de 0,25 µm)

45 Temperaturas: Columna: 40°C a 250°C (2 min) a 10°/min

Inyector: 250°C

Detector: 275°C

Flujos: Flujo - 1,0 ml/min (He)-flujo constante

División ("split"): 100:1

50 Detector: TCD

Los análisis de % en peso exactos son posibles para los siguientes componentes por medio de calibraciones multipunto con patrones conocidos: M2, M3, M4, DCE, DCP y HCA. A todos los demás productos de reacción,

típicamente más pesados que el DCP, se les asigna el mismo factor de respuesta que al DCP, dado que la mayoría no están disponibles para la calibración. Se usa espectroscopía  $^1\text{H}$  NMR para confirmar la identidad de los isómeros de DCP trabajando bajo la suposición de que los isómeros *trans* deben poseer una constante de acoplamiento  $J_{\text{H-H}}$  ( $\text{CHCl}=\text{CH-}$ ) más alta que los *cis*. El análisis de DCP en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dio una  $J_{\text{H-H}}$  de  $\sim 15$  Hz para el isómero *trans* y una  $J_{\text{H-H}}$  de  $\sim 7$  Hz para el isómero *cis*. Los isómeros *cis* y *trans* de DCE se asignan dentro del método GC en base a los puntos de ebullición conocidos,  $60^\circ\text{C}$  y  $48^\circ\text{C}$  respectivamente.

El análisis GC/MS de la mezcla de reacción bruta identifica los isómeros *cis* y *trans* de 1,3-dicloropropeno como productos principales, junto con cantidades más pequeñas de compuestos C5, C6 y C7. Las asignaciones para el número de equivalentes de DCE y M1 dentro de cada producto, junto con los tiempos de retención GC, se enumeran en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1.

Tiempo de retención (min)	Compuesto <sup>a</sup>	Equiv. de DCE en el producto	Equiv. de M1 en el producto
2,20	$\text{CH}_3\text{Cl}$ (M1)	-	1
2,51	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (M2)	-	1
2,60	<i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (DCE)	1	-
2,82	<i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ (DCE)	1	-
2,90	$\text{CHCl}_3$ (M3)	-	-
3,20	$\text{CCl}_4$ (M4)	-	-
3,95	<i>cis</i> - $\text{CHCl}=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ (DCP)	1	1
4,24	<i>trans</i> - $\text{CHCl}=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ (DCP)	1	1
5,38	$\text{CHCl}=\text{CH-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_2\text{Cl}$ (DHCDE)	2	2
8,26	$\text{CCl}=\text{CH-CHCl-CH}=\text{CHCl}$ (TCPDE)	2	1
8,97	$\text{CCl}=\text{CH-CHCl-CH}=\text{CHCl}$ (TCPDE)	2	1
13,66	$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_6$ (TCHTE)	3	1

<sup>a</sup> Si se enumeran, regioisómeros determinados por medio de NMR

Tras la recogida de las muestras de los productos de reacción, líquido bruto y coque sólido, las evaluaciones de conversión/selectividad están disponibles por medio de los siguientes cálculos. Las ecuaciones 1.1 y 1.2 dieron el porcentaje de conversión de DCE y la selectividad a DCP respectivamente, en base a un análisis GC de las muestras de los productos de reacción usando las asignaciones de los equivalentes de DCE enumeradas en la Tabla 9.

$$\text{Conv}_{\text{liq}}^{\text{DCE}} = \frac{\sum (\% \text{ en moles de producto derivado de DCE}) \cdot (\text{N}^\circ \text{ de equiv. de DCE en el producto})}{\sum (\% \text{ en moles de producto derivado de DCE}) \cdot (\text{N}^\circ \text{ de equiv. de DCE en el producto}) + \% \text{ en moles de DCE}} \quad (1.1)$$

$$\text{Select}_{\text{liq}}^{\text{DCP}} = \frac{(\% \text{ en moles de DCP})}{\sum (\% \text{ en moles de producto derivado de DCE}) \cdot (\text{N}^\circ \text{ de equiv. de DCE en el producto})} \quad (1.2)$$

La cuantificación del coque producido a partir de ejecuciones seleccionadas permite el cálculo de la conversión de DCE a coque según la ecuación 1.3; se estima un peso molecular de 24 gramos por mol de DCE consumido para el material de coque. Sumar los resultados de las ecuaciones 1.1 y 1.3 da la conversión de DCE total (ecuación 1.4).

$$Conv_{coque}^{DCE} = \frac{g \text{ de coque producido}}{g \text{ de DCE alimentado}} * \frac{MW \text{ DCE}}{24}$$

(1.3)

$$Conv_{Total}^{DCE} = Conv_{liq}^{DCE} + Conv_{coque}^{DCE}$$

(1.4)

La selectividad de la conversión de DCE en coque se obtiene después por medio del porcentaje de DCE convertido en coque en relación a la conversión de DCE total (ecuación 1.5). La selectividad de DCE total se calculó como la cantidad de DCE convertido en DCE en relación a la conversión total (ecuación 1.6).

$$Select_{coque}^{DCE} = \frac{Conv_{coque}^{DCE}}{Conv_{Total}^{DCE}}$$

(1.5)

$$Select_{Total}^{DCE} = \frac{Conv_{liq}^{DCE} * Select_{liq}^{DCE}}{Conv_{Total}^{DCE}}$$

(1.6)

5

La inspección de los datos enumerados en la Tabla 2 revela una alta selectividad a DCP, mayor que 97%, en base a análisis de los productos en fase líquida. Como remarca la Tabla 1 anteriormente, no se ve evidencia de productos que surjan de una segunda adición de M1 (es decir, 1,4-dicloro-2-buteno), ni siquiera para ejecuciones con una alta relación M1:DCE. Por el contrario, los subproductos de reacción principales son tricloropentadieno y tricloroheptatrieno.

10

Aunque la selectividad a DCP es muy alta en base al análisis GC de las muestras de los productos de reacción, la inclusión de la formación de coque disminuye drásticamente la selectividad a DCE global. Por ejemplo, la selectividad en fase líquida a DCP para la Ejecución 4 (Tabla 2) es 97,95 a una conversión de DCE de 6,9%. Sin embargo, la cuantificación del coque que se forma durante el curso de la alimentación de 80 g de DCE sugiere que 2% en moles de DCE se convierten en coque (una selectividad de 22,9%), dando una selectividad a DCP global de 75,5% a una conversión de DCE de 9,0%.

15

Tabla 2.

es		s en moles de las alimentaciones										Trans:Cis			
Nº	(C)	(psig)	(h <sup>-1</sup> )	N2	M1	DCE	HCA	M4	DCE	a DCP (líq.) <sup>b</sup>	a coque	DCEE (total)	a DCP (total)	DCE bruto	DCP bruto
1	420	1,79 (260)	1.150	-	0,52	0,48	0,002	-	1,06	92,5%	-	-	-	2,3	1,1
2	350	2,76 (400)	911	-	0,52	0,48	0,002	-	1,06	97,7%	-	-	-	4,4	1,1
3	380	1,79 (260)	883	-	0,50	0,50	0,002	-	1,02	98,5%	-	-	-	3,6	1,1
4	380	2,76 (400)	871	-	0,51	0,49	0,002	-	1,05	97,9%	22,9%	9,0%	75,5%	3,3	1,1
5	380	2,76 (400)	848	-	0,68	0,31	0,001	-	2,20	97,6%	-	-	-	3,7	1,1
6	380	2,76 (400)	864	-	0,80	0,20	0,001	-	4,05	98,7%	8,8%	9,9%	90,0%	4,5	1,1
7	380	2,76 (400)	879	0,37	0,33	0,30	0,002	-	1,08	97,2%	8,9%	7,2%	88,5%	2,9	1,1
8	380	2,76 (400)	866	-	0,50	0,48	-	0,02	1,05	98,6%	-	-	-	3,7	1,1
9	400	2,76 (400)	880	-	0,50	0,47	-	0,02	1,06	96,7%	-	-	-	2,7	1,1
10	380	2,76 (400)	867	-	0,51	0,49	-	-	1,05	99,3%	-	-	-	3,8	1,1
11	400	2,76 (400)	873	-	0,51	0,49	-	-	1,04	97,9%	-	-	-	3,1	1,1
												DCE de Aldrich		5,9	-
												DCE de Aldrich		-	1,1

<sup>a</sup> En base al análisis GC de líquido bruto usando la ecuación 1.1. <sup>b</sup> En base al análisis GC de líquido bruto usando la ecuación 1.2.

Tabla 3.

		Cis:Trans											
Nº	(C)	(MPa)	(h <sup>-1</sup> )	N2	DCP	DCP (líq.)	DCE (líq.)	TCPDE (líq.)	TCHTE (líq.)	DCP a coque	DCP (total)	DCP a coque	DCP bruto
12	400	2,76 (400)	342	95,6	4,4	1,1%	49,8%	34,6%	15,6%	6,9%	8,0%	86,2%	1,7

5 Como se muestra en la Tabla 2, se observa un aumento de ~17% en la conversión de DCE cuando la presión de reacción se eleva de 1,79 MPa (260 psig) (Ejecución 3) a 2,76 MPa (400 psig) (Ejecución 4) a caudal y composición de la alimentación constantes. Y, varias ejecuciones comparativas (Ejecución 1/Ejecución 3, Ejecución 2/Ejecución 4, Ejecución 8/Ejecución 9, Ejecución 10/Ejecución 11) demuestran un aumento en la conversión de DCE (análisis de la fase líquida) según se aumenta la temperatura de reacción.

10 Doblar la relación de alimentación M1:DCE (Ejecución 4/Ejecución 6) reduce significativamente la selectividad al coque, ~9% (Ejecución 6) en relación a ~23% (Ejecución 4), incluso a una conversión de DCE más alta. Aunque la reacción del radical DCP con M1 puede ser parcialmente responsable del aumento en la selectividad, el uso de nitrógeno (Ejecución 7) como diluyente (37% de la alimentación total) con la relación M1:DCE estándar de 1:1 también conduce a una disminución significativa en la selectividad al coque (~9%) en comparación con una ejecución no diluida (selectividad al coque de 23%).

15 Como se muestra en la Tabla 3, (Ejecución 12), una alimentación de 4,4% en moles de DCP en nitrógeno, diseñada para simular concentraciones de salida típicas durante la producción de DCP a partir de M1 y DCE, se hace pasar a través del reactor a 400 °C y 2,76 MPa (400 psig). Aunque el análisis de las muestras de los productos de reacción (~50% 12DCE, ~35% TCPDE, y ~15% TCHTE) sugiere una conversión de DCP de 1,1%, el coque que se recoge (1,3 g de coque) de la ejecución (87,8 g de DCP alimentado) sugiere una conversión de DCP total de 8%, con una selectividad al coque de 86%.

20 Estos ejemplos muestran que la producción de 1,3-dicloropropeno (DCP) a partir de 1,2-dicloroetileno (DCE) y cloruro de metilo (M1) es un procedimiento alternativo viable para la producción de DCP como subproducto de la producción de cloruro de alilo. Más específicamente, estos ejemplos muestran que las condiciones de reacción que incluyen temperaturas de 390°C a 420°C y presiones de 1,38 MPa (200 psig) a 2,76 MPa (400 psig) con <5% en moles de nivel de iniciador M4 son comercialmente viables. Estos ejemplos muestran además que un nivel más alto de temperatura, presión, relación M1/DCE e iniciador es beneficioso para aumentar la productividad del reactor, y que puede conseguirse una alta selectividad (p.ej., mayor que 90%) con una alta conversión de DCE.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de una etapa para la producción de propenos clorados y/o fluorados en condiciones de fase gaseosa a presión mayor que la ambiental, que comprende: hacer reaccionar i) un dicloroetileno o un clorofluoroetileno que tiene la fórmula  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ , en donde X es Cl o F; y ii) un metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano que tiene la fórmula  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , en donde a es 0-3, para proporcionar al menos un propeno clorado y/o fluorado, en donde la reacción se lleva a cabo en presencia de uno o más catalizador(es) y/o iniciador(es) capaces de retirar hidrógeno del metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano para producir el radical correspondiente, en donde el propeno clorado y/o fluorado comprende *cis/trans* 1,3-dicloropropeno, el dicloroetileno o clorofluoroetileno comprende *cis/trans* 1,2-dicloroetileno y el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano comprende cloruro de metilo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura menor que 600°C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento se lleva a cabo a una presión mayor que 1,38 MPa (200 psig).
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el iniciador comprende tetracloruro de carbono, cloro, hexafluoroetano, benzotricloruro, hexafluoroacetona o combinaciones de estos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano y el cloroetileno o clorofluoroetileno se proporcionan en una relación de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a / \text{CHCl}=\text{CHX}$  mayor que o igual a 1,0.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el reactor hace uso además de un diluyente para reducir la temperatura dentro del reactor, en donde el diluyente comprende un diluyente inerte,  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ , HCl, o combinaciones de estos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el cloruro de metilo y/o 1,2-dicloroetileno son generados para el uso en el procedimiento.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la presión es mayor que 103,4 kPa (15 psig) y el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador/iniciador, y la relación molar de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a / \text{CHCl}=\text{CHX}$  es mayor que 1,0.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  y/o  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  se reciclan dentro del procedimiento.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, donde los subproductos con puntos de ebullición entre  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  y  $\text{CHCl}=\text{CHX}$  se retiran del procedimiento por purga o destilación antes del reciclado de  $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$  y  $\text{CHCl}=\text{CHX}$ .

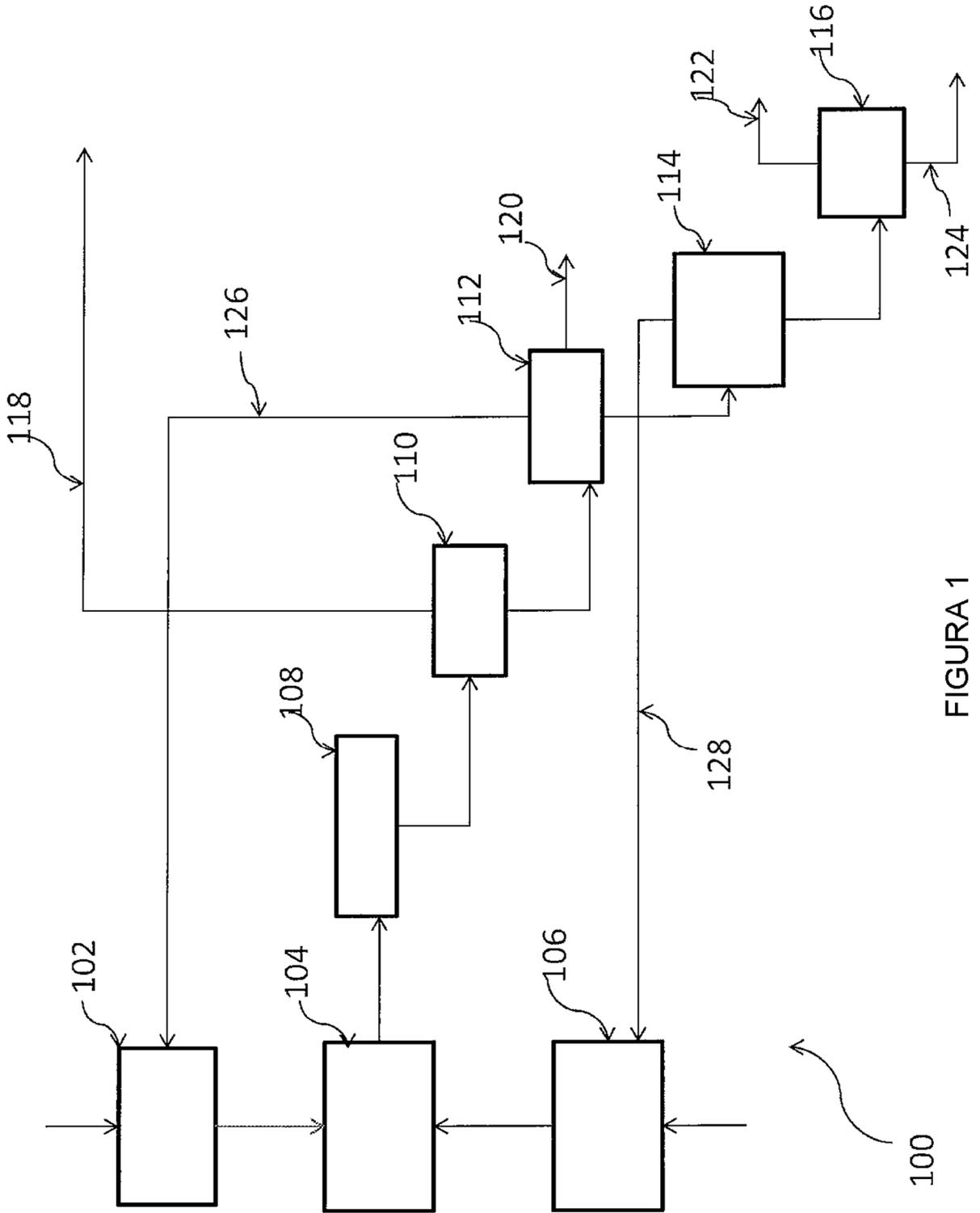


FIGURA 1