

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 780**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/US2014/014366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14121173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14745476 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 2951139**

54 Título: **Síntesis de 1,1,2,3-tetracloropropeno**

30 Prioridad:

04.02.2013 US 201361760450 P
30.01.2014 US 201414168044

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WANG, HAIYOU;
TUNG, HSUEH SUNG;
CLOSE, JOSHUA y
YANG, TERRIS TIANXUE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 780 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

Síntesis de 1,1,2,3-tetracloropropeno

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a la producción de una haloolefina, más específicamente una cloroolefina, y particularmente, 1,1,2,3-tetracloropropeno.

Antecedentes de la invención

10 Como se describe en la patente U.S. nº 8.054.486, el compuesto 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) es un precursor importante que puede ser usado para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que es una molécula de bajo GWP que se puede usar como un refrigerante, agente para extinción de incendios, medio de transferencia de calor, propelente, agente de formación de espuma, agente de soplado, agente dieléctrico gaseoso, agente esterilizante, medio de polimerización, fluido para eliminación de partículas, fluido portador, agente abrasivo para pulido, agente de secado por desplazamiento, y fluido de trabajo del ciclo de energía eficaces, por nombrar unos cuantos.

15 Se conocen métodos para obtener 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa). Por ejemplo, la patente U.S. nº 4.650.914 proporciona un procedimiento de múltiples etapas en el cual se genera 1,1,1,3-tetracloropropano, se purifica, y se alimenta a un reactor de deshidrocloración para producir dos isómeros de tricloropropeno, es decir, 1,1,3- y 3,3,3-tricloropropenos (HCC-1240za y HCC-1240zf, respectivamente). Como se muestra a continuación, en las etapas (4) y (5) del procedimiento se forma el compuesto 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa).

Las etapas son:

20 (1) preparar 1,1,1,3-tetracloropropano haciendo reaccionar etileno con tetracloruro de carbono en presencia tanto de una fuente de hierro metálico, que es eficaz como activador para la reacción, como de un promotor para la reacción, seleccionándose dicho promotor de compuestos de fosfito orgánico y de fosfato orgánico;

(2) deshidroclorar el 1,1,1,3-tetracloropropano para producir una mezcla de 1,1,3- y 3,3,3-tricloropropenos;

25 (3) clorar al menos uno de los tricloropropenos obtenidos mediante la etapa de deshidrocloración, para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano;

(4) deshidroclorar el 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir una mezcla de 1,1,2,3- y 2,3,3,3-tetracloropropenos; y

(5) poner en contacto la mezcla de tetracloropropenos con cloruro férrico anhidro, que actúa como un catalizador de transposición alílica, convirtiendo de ese modo el 2,3,3,3-tetracloropropeno en 1,1,2,3-tetracloropropeno.

30 En la Etapa 1 del procedimiento de '914, el tetracloruro de carbono se hace reaccionar con etileno en presencia de hierro y un compuesto de fósforo (V) que contiene un grupo fosforilo, preferiblemente un agente quelante de fosfato de alquilo (tal como fosfato de tributilo), para formar 1,1,1,3-tetracloropropano. A continuación, el producto de 1,1,1,3-tetracloropropano se alimenta al reactor de deshidrocloración de la Etapa 2 que contiene una base. Los productos resultantes se someten a separación de fases, y la fase orgánica que contiene 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za) y 3,3,3-tricloropropeno (HCC-1240zf) se usan directamente en la siguiente etapa.

35 En la Etapa 3 del procedimiento de '914, la mezcla de tricloropropenos se hace reaccionar con cloro para formar 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db). A continuación, el producto HCC-240db se alimenta al reactor de deshidrocloración de la Etapa 4 que contiene una base, para formar una mezcla de 1,1,2,3- y 2,3,3,3-tetracloropropenos.

40 En la etapa (5), el compuesto 2,3,3,3-tetracloropropeno (HCC-1230xf) se isomeriza a 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, en particular cloruro férrico.

El documento US 2012/0035402 describe otros métodos para preparar 1,1,2,3-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

45 La presente invención proporciona mejoras a este esquema de reacción, por lo cual se forma el 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) con menos costes de capital.

Sumario de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el procedimiento de múltiples etapas descrito en la patente '914 puede ser consolidado si se utiliza una "columna de destilación reactiva" junto con un catalizador sólido seleccionado juiciosamente.

La presente invención es un método para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCO-1230xa), que incluye las siguientes etapas:

- 5 (1) preparar 1,1,1,3-tetracloropropano haciendo reaccionar etileno con tetracloruro de carbono en presencia tanto de una fuente de hierro metálico, que es eficaz como activador para la reacción, como de un promotor para la reacción, siendo dicho promotor uno de: compuestos de fósforo (V) que contienen un grupo fosforilo, fosfatos de trialquilo o fosfitos de trialquilo;
- (2) deshidroclorar el 1,1,1,3-tetracloropropano para producir una mezcla de 1,1,3- y 3,3,3-tricloropropenos;
- (3) clorar al menos uno de los tricloropropenos obtenidos mediante la etapa de deshidrocloración, para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano;
- 10 (4) deshidroclorar el 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir una mezcla de 1,1,2,3- y 2,3,3,3-tetracloropropenos; y
- (5) poner en contacto la mezcla de tetracloropropenos con cloruro férrico anhidro, que actúa como un catalizador de transposición alílica, convirtiendo de ese modo el 2,3,3,3-tetracloropropeno en 1,1,2,3-tetracloropropeno;

dicho método se caracteriza por:

- 15 usar una primera columna de destilación reactiva para la deshidrocloración de HCC-250fb, y una segunda columna de destilación reactiva para la deshidrocloración de HCC-240db/isomerización de HCC-1230xf;

en el que la Etapa (1) se lleva a cabo en la fase líquida en presencia de un sistema catalítico que comprende hierro, cloruro férrico y un promotor que comprende uno o más agentes quelantes; y

- 20 en el que el catalizador de la deshidrocloración está dentro del empaquetamiento interno de las columnas de destilación reactiva.

Al usar una primera columna de destilación reactiva cargada con catalizador de ácido de Lewis para la deshidrocloración de HCC-250fb y una segunda columna de destilación reactiva cargada con un catalizador de ácido de Lewis para la deshidrocloración de HCC-240db/isomerización de HCC-1230xf, el procedimiento de fabricación de 1,1,2,3-tetracloropropeno se puede simplificar enormemente, dando como resultado un uso de equipo y uso de energía reducidos, así como una mayor productividad.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra una configuración del procedimiento para la fabricación de 1,1,2,3-tetracloropropeno.

Descripción detallada de la invención

30 Como se describe en la patente U.S. nº 4.650.914, el compuesto 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) se puede producir a partir de tetracloruro de carbono (CCl₄) y etileno (CH₂CH₂) a través de las siguientes cinco etapas:

- (1) CCl₄ + CH₂=CH₂ --> CCl₃CH₂CH₂Cl (HCC-250fb), en fase líquida en presencia de un sistema catalítico que comprende hierro, cloruro férrico y un agente quelante tal como fosfato de trietilo o fosfato de tributilo,
- (2) CCl₃CH₂CH₂Cl --> CCl₂=CHCH₂Cl (HCC-1240za) + CCl₃CH=CH₂ (HCC-1240zf) + 2HCl, en un reactor en fase líquida en presencia de disolución cáustica,
- 35 (3) CCl₂=CHCH₂Cl + CCl₃CH=CH₂ + 2Cl₂ --> 2CCl₃CHClCH₂Cl (HCC-240db), en un reactor de fotocloración,
- (4) CCl₃CHClCH₂Cl --> CCl₂=CClCH₂Cl (HCC-1230xa) + CCl₃CCl=CH₂ (HCC-1230xf) + HCl, en un reactor en fase líquida en presencia de disolución cáustica, y
- (5) CCl₃CCl=CH₂ (HCC-1230xf) --> CCl₂=CClCH₂Cl (HCC-1230xa), en un reactor en fase líquida en presencia de un catalizador de isomerización, tal como cloruro férrico.

40 La presente invención se puede describir en términos generales como un procedimiento de fabricación mejorado para producir HCC-1230xa, en el que una primera columna de destilación reactiva cargada con un catalizador de ácido de Lewis se usa para la deshidrocloración de HCC-250fb, y una segunda columna de destilación reactiva cargada con un catalizador de ácido de Lewis se usa para la deshidrocloración de HCC-240db/isomerización de HCC-1230xf. El procedimiento de fabricación mejorado se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.

45 En la Etapa 1, la reacción del tetracloruro de carbono y el etileno se lleva a cabo en un reactor revestido de vidrio, el cual está equipado con un agitador. En una realización, el líquido de CCl₄ y el vapor de etileno se alimentan continuamente a un reactor en la relación deseada a través de un dispositivo de difusión, tal como un tubo de inmersión, o más preferiblemente un difusor de gas de tipo esponja. De este modo, se incrementa la superficie de contacto entre el vapor de etileno y el líquido de CCl₄, lo cual mejora la reactividad. La reacción del etileno y el

tetracloruro de carbono para formar HCC-250fb se inicia preferiblemente utilizando polvo de hierro como el catalizador, y un compuesto de organofosfato, tal como fosfato de tributilo (TBP), como el co-catalizador. Aunque se puede usar el procesamiento por lotes para las reacciones, en este documento se prefiere usar el procesamiento de fabricación continuo.

- 5 El polvo de hierro es preferiblemente un polvo fino de hierro metálico puro, preferiblemente con un tamaño de partículas menor que malla 325, pero se pueden usar otros tamaños de malla si así se desea. El polvo de hierro y el TBP se pueden añadir al reactor periódica o continuamente, pero se prefiere el modo continuo. El polvo de hierro se puede añadir al reactor por cualquier medio, pero se prefiere una suspensión del polvo en tetracloruro de carbono, en TBP, o en la mezcla de ambos. Aunque que se prefiere el polvo de hierro, se puede usar cualquier objeto de hierro, tales como bolas de hierro, alambre de hierro, virutas de hierro, y similares.

10 El co-catalizador TBP es un agente quelante, y también sirve como disolvente para ayudar a disolver el catalizador sólido. La relación en moles de polvo de hierro a TBP puede ser alrededor de 0,05:1 a alrededor de 500,0:1, preferiblemente alrededor de 1,0:1 a alrededor de 100,0:1, y más preferiblemente, alrededor de 1,5:1 a alrededor de 10:1. La concentración preferida del catalizador en la mezcla de reacción es de alrededor de 0,001 a alrededor de 20 por ciento en peso, preferiblemente de alrededor de 0,01 a alrededor de 10 por ciento en peso, y más preferiblemente de alrededor de 0,1 a alrededor de 5 por ciento en peso. Los compuestos de organofosfato adicionales, útiles en este documento como co-catalizadores, incluyen los siguientes: fosfato de trifenilo, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo, fosfato de trimetilo, fosfato de tripropilo, o cualquier otro compuesto de organofosfato similar, y mezclas de dos o más de estos compuestos.

20 Por lo general, la relación en moles de CCl_4 a etileno es de alrededor de 0,02:1 a alrededor de 50:1. Preferiblemente, la relación es de alrededor de 0,1:1 a alrededor de 4,0:1, y más preferiblemente de alrededor de 1:1 a alrededor de 3:1. La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura que oscila de alrededor de 40°C a alrededor de 180°C , preferiblemente de alrededor de 85°C a alrededor de 150°C , con agitación. La temperatura de reacción y la actividad catalítica determinan inherentemente la presión del reactor, la cual es preferiblemente de 340 kPa (50 psia) a 830 kPa (120 psia). La reacción se lleva a cabo preferiblemente a un tiempo de residencia de alrededor de 0,01 horas a alrededor de 24 horas, preferiblemente de alrededor de 1 hora a alrededor de 12 horas. Las condiciones de reacción se seleccionan en busca de una eficiencia de etileno elevada, alto rendimiento de HCC-250fb, y baja producción de subproductos.

30 En la operación continua, los contenidos del reactor se extraen continuamente a través de un tubo sumergido en el líquido. Después de hacerla pasar a través de un filtro en el que se atrapan las partículas de hierro, la corriente efluente del reactor se alimenta a una Columna de Recuperación del Catalizador (CRC), para separarla en una corriente "superior" que comprende materiales de alimentación de CCl_4 y etileno sin reaccionar (si los hay) y el producto de reacción HCC-250fb con baja concentración de subproductos pesados, y una corriente "inferior" que comprende catalizador/co-catalizador y algunos subproductos pesados, tales como 1,1,1,5-tetracloropentano y sus isómeros. La columna de CRC se opera preferiblemente a una temperatura menor que la temperatura de reacción, y a vacío.

35 La corriente "superior" de la columna de CRC se alimenta entonces a una columna de destilación de componentes ligeros para su separación posterior, opcionalmente a presión atmosférica, pero preferiblemente a vacío (alrededor de 1 a alrededor de 25 kPa (alrededor de 5 a alrededor de 200 mm Hg)). El CCl_4 y el etileno destilados se pueden reciclar de nuevo al reactor. El HCC-250fb destilado, el cual está sustancialmente libre de CCl_4 y subproductos ligeros, se puede usar directamente como materia prima para la Etapa 2. La corriente "inferior" de la columna de CRC se recicla de nuevo al reactor. Se pueden aplicar purgas periódicas, para evitar la acumulación de subproductos pesados tales como 1,1,1,5-tetracloropentano y sus isómeros en la corriente de reciclado del catalizador.

40 En la Etapa 2 del presente procedimiento inventivo, una primera columna de destilación reactiva, la cual comprende una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación, se usa para la deshidrocloración de HCC-250fb. La alimentación de HCC-250fb se introduce a la primera columna de destilación reactiva cargada con catalizador de ácido de Lewis, que está dentro del empaquetamiento interno de la columna de destilación reactiva, y en la cual el $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ y/o $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ generados, así como HCl, se eliminan de la zona de reacción mediante destilación durante el curso de la deshidrocloración de HCC-250fb. La columna de destilación reactiva se opera preferiblemente de manera tal que tanto la adición de la alimentación como la eliminación del producto sean continuas y simultáneas. A fin de evitar la acumulación de algunos subproductos pesados, tales como pentaclorociclohexenos y hexacloro-ciclohexanos, se lleva a cabo el purgado continuo o periódico de los contenidos de la reacción. El material purgado puede ser enviado a un equipo de destilación por lotes, para recuperar compuestos útiles tales como 250fb, $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ y/o $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$.

45 El catalizador de ácido de Lewis puede servir como catalizador de deshidrocloración para la deshidrocloración de HCC-250fb. Los ejemplos no limitantes de catalizadores ácidos de Lewis incluyen, pero no se limitan a, haluros metálicos tales como FeCl_3 , FeF_3 , AlCl_3 , AlF_3 y similares, y óxidos metálicos halogenados tales como Fe_2O_3 clorado, Fe_2O_3 fluorado, Al_2O_3 clorado, Al_2O_3 fluorado, y similares. Se prefiere la agitación en la zona de reacción, para ayudar al mezclamiento del catalizador y reactivo, lo cual se puede lograr mediante agitación o a través de circuitos de circulación con bombas. Para introducir el catalizador, se puede usar cualquier medio convencional. En una realización, dicho catalizador de ácido de Lewis se alimenta continuamente a la zona de reacción de la primera

columna de destilación reactiva junto con la alimentación de HCC-250fb. En otro método descrito aquí, el mencionado catalizador de ácido de Lewis se añade periódicamente y por separado a la zona de reacción de la primera columna de destilación reactiva.

5 La deshidrocloración de 1,1,1,3-tetracloropropano (HCC-250fb) se puede llevar a cabo a presión ambiental o en condiciones de vacío (7-100 kPa, preferiblemente 10-51 kPa (100-380 mm Hg) y a una temperatura de 80°C a 130°C (preferiblemente 100°C a 120°C), con una relación de catalizador/250fb de 50 a 5000 ppmw (preferiblemente 100 a 1500 ppmw) y un tiempo de residencia de 0,5 a 8 horas (preferiblemente 2 a 6 horas).

10 La corriente de producto destilado, que comprende $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ y/o $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ generados, así como HCl, procedente de la primera columna de destilación reactiva, se alimenta a un condensador para la separación de HCl y de los compuestos orgánicos. En ciertas realizaciones, la condensación tiene lugar usando una salmuera refrigerante a baja temperatura, a temperaturas que oscilan de -80°C a la temperatura ambiente. La presión es apropiada para permitir la condensación orgánica a la temperatura escogida, en tanto que permite que el HCl permanezca como un vapor. La fase orgánica condensada, que comprende $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ y/o $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, se alimenta al reactor de la Etapa 3 para la reacción. El vapor de HCl se puede recuperar posteriormente usando un compresor, o se elimina usando un depurador por disolución cáustica.

15 En la Etapa 3, la cloración de 1,1,3-tricloropropeno/3,3,3-tricloropropeno se lleva a cabo en un reactor equipado con un agitador, un distribuidor/tubo burbujeador de gas de Cl_2 y un condensador total. Al comienzo, el reactor se carga con cierta cantidad de 1,1,3-tricloropropeno/3,3,3-tricloropropeno, y se calienta hasta la temperatura de reacción designada (temperatura ambiente a 120°C, preferiblemente 60°C a 90°C). Entonces se alimenta gas de Cl_2 al reactor para hacer que el 1,1,3-tricloropropeno/3,3,3-tricloropropeno se clore a 240db. El caudal de Cl_2 se controla de tal modo que la temperatura del reactor se mantenga en $\pm 5^\circ\text{C}$ de la temperatura de reacción establecida. Después de que todo el 1,1,3-tricloropropeno/3,3,3-tricloropropeno se ha convertido en 240db (normalmente en 1 a 6 horas, preferiblemente 2 a 4 horas), se introduce en el reactor una alimentación continua de 1,1,3-tricloropropeno/3,3,3-tricloropropeno, con el caudal de gas de Cl_2 correspondiente ajustado a 100 a 150 % en moles (preferiblemente 110-120 % en moles) del caudal de 1,1,3-tricloropropeno/3,3,3-tricloropropeno, y el HCC-240db bruto se extrae continuamente del reactor como materia prima para la reacción de la siguiente etapa.

20 En la Etapa 4 del presente procedimiento inventivo, para la deshidrocloración de HCC-240db/isomerización de HCC-1230xf se usa una segunda columna de destilación reactiva, que comprende una zona de reacción, una zona de separación, y una zona de condensación. La alimentación de HCC-240db se introduce a la segunda columna de destilación reactiva cargada con un catalizador de ácido de Lewis, que está dentro del empaquetamiento interno de la columna de destilación reactiva, y en la cual el HCC-1230xa y HCl generados se eliminan de la zona de reacción mediante destilación durante el curso de la deshidrocloración de HCC-240db en HCC-1230xa y HCC-1230xf/isomerización de HCC-1230xf en HCC-1230xa. La columna de destilación reactiva se opera preferiblemente de tal modo que tanto la adición de la alimentación como la eliminación de los productos son continuas y simultáneas. A fin de evitar la acumulación de algunos subproductos pesados tales como pentaclorociclohexenos y hexaclorociclohexanos, se lleva a cabo la purga continua o periódica del contenido de la reacción. El material purgado puede ser enviado a un equipo de destilación por lotes, para recuperar los compuestos útiles tales como HCC-240db y HCC-1230xa.

30 El catalizador de ácido de Lewis puede servir simultáneamente como catalizador de deshidrocloración para la deshidrocloración de HCC-240db y como catalizador de isomerización para la isomerización de HCC-1230xf. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de ácido de Lewis incluyen, pero no se limitan a, haluros metálicos tales como FeCl_3 , FeF_3 , AlCl_3 , AlF_3 , y similares, y óxidos metálicos halogenados tales como Fe_2O_3 clorado, Fe_2O_3 fluorado, Al_2O_3 clorado, Al_2O_3 fluorado, y similares. Se prefiere la agitación en la zona de reacción para ayudar al mezclado del catalizador y los reactivos, lo cual se puede lograr mediante agitación o por circuitos de circulación con bomba. Se puede usar cualquier medio convencional para introducir los catalizadores. En una realización, el mencionado catalizador de ácido de Lewis se alimenta continuamente a la zona de reacción de la segunda columna de destilación reactiva junto con la alimentación de HCC-240db. Sin embargo, en otra realización, el mencionado catalizador de ácido de Lewis se añade periódicamente y por separado a la zona de reacción de la segunda columna de destilación reactiva.

40 La deshidrocloración de HCC-240db o la isomerización de HCC-1230xf se pueden llevar a cabo a presión ambiente o en condiciones de vacío (7-100 kPa (50-760 mm Hg)), preferiblemente 10-51 kPa (100-380 mm Hg) y a una temperatura de 80°C a 130°C (preferiblemente 100°C a 120°C), con una relación de catalizador/240fb de 1000 a 50000 ppmw (preferiblemente 5000 a 20000 ppmw) y un tiempo de residencia de 0,5 a 8 horas (preferiblemente 1 a 3 horas).

45 La corriente de producto destilado que comprende HCC-1230xa y HCl generados procedente de la segunda columna de destilación reactiva se alimenta a un condensador para la separación de HCl y la fase orgánica. En ciertas realizaciones, la condensación tiene lugar usando una salmuera refrigerante a baja temperatura, a temperaturas que oscilan de -80°C a la temperatura ambiente. La presión es apropiada para permitir la condensación a la temperatura escogida, en tanto que permite que el HCl permanezca como un vapor. La fase orgánica condensada que comprende HCC-1230xa se alimenta a una o más columnas de destilación para la purificación adicional, a fin de satisfacer las

especificaciones requeridas para el uso como materia prima para obtener HFO-1234yf. El vapor de HCl se puede recuperar posteriormente usando un compresor, o se puede eliminar usando un depurador por disolución cáustica.

Los siguientes son ejemplos de la invención, los cuales no deben ser considerados como limitantes.

Ejemplo 1 - Síntesis de HCC-250fb

5 Se mezclaron alrededor de 16 kg (35 lbs) de tetracloruro de carbono con 1,6 kg (0,35 lbs) de fosfato de tributilo y 167 g de polvo de hierro de malla 325 en un reactor de 25 l (5 galones) revestido con vidrio, purgado con nitrógeno. La temperatura del reactor se elevó hasta 80°C y se ventilaron los vapores no condensables. A esta temperatura, se introdujo en la mezcla de tetracloruro de carbono líquido una alimentación continua de etileno de alrededor de 0,2-0,3 kg/h (0,5-0,7 lbs). La temperatura del reactor se elevó hasta 100°C como resultado de la exotermia de la reacción. Se usó agua de enfriamiento para mantener la temperatura de la reacción a 100°C. Después de alrededor de 6,8 h, la reacción se terminó y produjo un consumo neto de etileno de 1,7 kg (3,8 lbs). Se observó que la selectividad por 1,1,1,3-tetracloropropano (250fb) fue 95%, con una conversión en una sola etapa del tetracloruro de carbono de 70%.

Ejemplo 2 - Operación de la Columna de Recuperación del Catalizador

15 El material de reacción del Ejemplo 1 se alimentó continuamente a una velocidad de alrededor de 1 kg/h (2 lbs/hr) a una columna de destilación instantánea a vacío, de Monel, de 8 cm (3 pulgadas) de diámetro (Columna de Recuperación de Catalizador) equipada con un evaporador de tubería doble y un condensador de tubos y coraza. La columna se operó a alrededor de 7-14 kPa (1-2 psia) con una temperatura del evaporador de alrededor de 95°C a 105°C. A estas condiciones, el material del destilado se recolectó y se observó que estaba compuesto de, en promedio, 70,0% en peso de 250fb, 29,0% en peso de tetracloruro de carbono, y el resto tanto de subproductos ligeros como pesados.

Ejemplo 3 - Separación de los Compuestos Ligeros del Producto HCC-250fb Bruto

25 Se cargaron alrededor de 1,5 l del material de destilado 250fb bruto del Ejemplo 2 en un aparato de destilación de escala de laboratorio. El aparato estaba equipado con un evaporador de matraz de fondo redondo de 3 l, una columna de platos perforados de 20 etapas con chaqueta evacuada, un condensador con agua de enfriamiento, un divisor externo de reflujo, y un matraz de recolección de destilado de 300 ml. El evaporador se calentó usando una manta de calentamiento y un Variac hasta que se alcanzó la ebullición adecuada. La eliminación de los compuestos ligeros se llevó a cabo con una relación de reflujo de 1. Durante la destilación, la temperatura en el evaporador se elevó lentamente de 109°C a 200°C a medida que se redujo la concentración de los compuestos ligeros en el producto bruto. De forma similar, la temperatura superior de la columna también aumentó de 74°C a 160°C. La destilación se terminó una vez que la temperatura superior alcanzó alrededor de 160°C. Se recogieron los contenidos del evaporador, y se observó que estaban compuestos de 98,6% en peso de 250fb, con el resto constituido por subproductos pesados.

Ejemplo 4 - Síntesis y separación de HCC-1240

35 Un reactor de 1000 ml equipado con un agitador, una columna de destilación y un condensador se cargó con una mezcla de HCC-250fb (500 g, 99,1% en peso de pureza) y FeCl₃ (0,125 g, anhidro). Se conectó una bomba de vacío al condensador a través de un depurador de KOH y una trampa de ácido, para ajustar la presión del sistema durante la operación. Al comienzo, la presión del sistema se mantuvo a 33 kPa, (250 mm Hg Vac) y el condensador se fijó en el modo de reflujo total. El reactor se calentó hasta una temperatura de 120°C usando un baño de aceite, y la temperatura del baño de aceite se ajustó para mantener la temperatura del reactor a 120°C ± 2°C. Después de 4 horas, se introdujo en el reactor una alimentación continua de la mezcla de 250fb y FeCl₃ (250 ppmw de FeCl₃/250fb). Al mismo tiempo, el 1,1,3-tricloropropeno se extrajo como el producto desde la salida del condensador, en tanto que se mantenía una cierta relación de reflujo, y el HCl generado en la reacción permaneció en el efluente gaseoso, y fue absorbido por la disolución de KOH en el depurador. Una mezcla de 1,1,3-tricloropropeno, 250fb y otras impurezas se extrajo del fondo del reactor para mantener una relación apropiada de FeCl₃/250fb en el reactor. Los caudales de ambas corrientes se ajustaron para mantener un tiempo de residencia de 4 horas.

45 Dependiendo de las condiciones de operación, la corriente de producto normalmente contiene 99,5-100% en peso de 1,1,3-tricloropropeno, que se puede usar como la materia prima para la reacción de la siguiente etapa, y la corriente extraída del fondo contiene 10-40% en peso de 1,1,3-tricloropropeno, 50-80% en peso de 250fb, 0-10% en peso de compuestos pesados (debido a la dimerización de 250fb y/o el 1,1,3-tricloropropeno) y el catalizador FeCl₃. La corriente extraída del fondo se puede reciclar de nuevo al tanque de alimentación, o se puede almacenar para recuperar posteriormente los compuestos útiles (tales como 1,1,3-tricloropropeno y 250fb). La conversión de una sola etapa para el 250fb es alrededor de 60-70% en moles, y la selectividad por el 1,1,3-tricloropropeno es >95% en moles.

Ejemplo 5 - Síntesis de HCC-240db

55 Un reactor de 500 ml equipado con un tubo burbujeador de gas de Cl₂ y un condensador total se cargó con 250 g de 1,1,3-tricloropropeno (99,5% en peso de pureza). El reactor se agitó y se calentó usando un baño de aceite, que se había precalentado hasta 80°C. Después de que la temperatura del reactor alcanzó 80°C, el gas de Cl₂ se alimentó al reactor a través del tubo burbujeador de gas. La temperatura del reactor se controló a 80°C ± 5°C al controlar el caudal

del gas de Cl_2 y modificando el ajuste de la temperatura del baño de aceite. Durante la operación, la alimentación total del Cl_2 se mantuvo a 110-120% en moles de 1,1,3-tricloropropeno cargado al reactor. Después de 2 horas, la alimentación de Cl_2 se detuvo, y el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente. La conversión del 1,1,3-tricloropropeno fue 99,6% en moles, siendo la selectividad por el 240db de 97,3% en moles.

5 **Ejemplo 6 - Síntesis y Separación de HCC-1230xa**

Un reactor de 1000 ml, equipado con un agitador, una columna de destilación y un condensador, se cargó con una mezcla de HCC-240db (500 g, 95,1% en peso de pureza, un producto procedente de la reacción de la etapa previa) y FeCl_3 (5,0 g, anhidro) en el mismo aparato como se describe en el Ejemplo 1. Al comienzo, la presión del sistema se mantuvo a 20 kPa, (150 mm Hg) y el condensador se ajustó en el modo de reflujo total. El reactor se calentó hasta una temperatura de 120°C usando un baño de aceite, y la temperatura del baño de aceite se ajustó para mantener la temperatura del reactor a 120°C \pm 2°C. Después de 2 horas, se introdujo en el reactor una alimentación continua de la mezcla de 240db y FeCl_3 (10000 ppmw de $\text{FeCl}_3/240\text{db}$). Al mismo tiempo, se extrajo 1,1,2,3-tetracloropropeno como el producto desde la salida del condensador en tanto que se mantenía una cierta relación de reflujo, y el HCl generado en la reacción permaneció en el efluente gaseoso y fue absorbido por la disolución de KOH en el depurador. Una mezcla de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 240db y otras impurezas se extrae del fondo del reactor para mantener una relación apropiada de $\text{FeCl}_3/240\text{db}$ en el reactor. Los caudales de ambas corrientes se ajustan para mantener un tiempo de residencia de 2 horas.

Dependiendo de las condiciones de operación, la porción orgánica de la corriente de producto normalmente contiene >99,9% en peso de 1,1,2,3-tetracloropropeno, y la corriente de fondo extraída contiene 80-85% en peso de 1,1,2,3-tetracloropropeno, 5-10% en peso de 240db, 5-10% en peso de otras impurezas orgánicas y el catalizador FeCl_3 . La corriente del fondo extraída se puede reciclar de nuevo al tanque de alimentación, o bien se puede almacenar para la recuperación posterior de los compuestos útiles (tales como 1,1,2,3-tetracloropropeno y 240db). La conversión de una sola etapa para el 240db es >95% en moles, y la selectividad por el 1,1,2,3-tetracloropropeno es >97% en moles.

Como se usan en este documento, las formas singulares “un”, “una”, y “el”/“la” incluyen el plural, a menos que el contexto lo indique claramente de otra manera. Además, cuando se da una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro, ya sea como un intervalo, intervalo preferido, o una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, se debe entender que estos describen específicamente todos los intervalos formados por cualquier par de cualquier límite o valor preferido superior del intervalo y cualquier límite o valor preferido inferior del intervalo, independientemente de si los intervalos se describen por separado. Cuando en este documento se menciona un intervalo de valores numéricos, a menos que se indique de otra manera, el intervalo tiene la intención de incluir los puntos finales del mismo, y todos los enteros y fracciones dentro del intervalo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa), que incluye las siguientes etapas:

- 5 (1) preparar 1,1,1,3-tetracloropropano haciendo reaccionar etileno con tetracloruro de carbono en presencia tanto de una fuente de hierro metálico, que es eficaz como activador para la reacción, como de un promotor para la reacción, siendo dicho promotor uno de: compuestos de fósforo (V) que contienen un grupo fosforilo, fosfatos de trialquilo o fosfitos de trialquilo;
- (2) deshidroclorar el 1,1,1,3-tetracloropropano para producir una mezcla de 1,1,3- y 3,3,3-tricloropropenos;
- (3) clorar al menos uno de los tricloropropenos obtenidos mediante la etapa de deshidrocloración, para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano;
- 10 (4) deshidroclorar el 1,1,1,2,3-pentacloropropano para producir una mezcla de 1,1,2,3- y 2,3,3,3-tetracloropropenos; y
- (5) poner en contacto la mezcla de tetracloropropenos con cloruro férrico anhidro, que actúa como un catalizador de transposición alílica, convirtiendo de ese modo el 2,3,3,3-tetracloropropeno en 1,1,2,3-tetracloropropeno;

dicho método se caracteriza por:

- 15 usar una primera columna de destilación reactiva para la deshidrocloración de HCC-250fb, y una segunda columna de destilación reactiva para la deshidrocloración de HCC-240db/isomerización de HCC-1230xf;
- en el que la Etapa (1) se lleva a cabo en la fase líquida en presencia de un sistema catalítico que comprende hierro, cloruro férrico y un promotor que comprende uno o más agentes quelantes; y
- 20 en el que el catalizador de la deshidrocloración está dentro del empaquetamiento interno de las columnas de destilación reactiva.
- 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la Etapa (1) se modifica de manera que el material de reacción bruto se alimenta directamente a una unidad de destilación reactiva que contiene una cantidad eficaz de un catalizador de deshidrocloración.
- 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el catalizador de la deshidrocloración comprende uno o más haluros metálicos.
- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la Etapa (4) tiene lugar en un reactor en fase líquida en presencia de una disolución cáustica o de un catalizador de deshidrocloración tal como cloruro férrico.
- 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la Etapa (5) tiene lugar en un reactor en fase líquida en presencia de un catalizador de isomerización tal como cloruro férrico.
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de la Etapa (1) se combina con el procedimiento de la Etapa (2) de tal modo que el producto bruto formado en la Etapa (1) y el procedimiento de deshidrocloración de la Etapa (2) se combinan en una sola columna reactiva; y la reacción de deshidrocloración de la Etapa (4) se combina con el procedimiento de la Etapa (5) en una sola columna reactiva.
- 35 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la Etapa (1) se lleva a cabo en fase líquida en presencia de un sistema catalítico que comprende hierro, cloruro férrico y un agente quelante, tal como fosfato de trietilo.
- 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la Etapa (1) se modifica de tal modo que el material de reacción bruto se alimenta directamente a una unidad de destilación reactiva que contiene una cantidad eficaz de un catalizador de deshidrocloración.

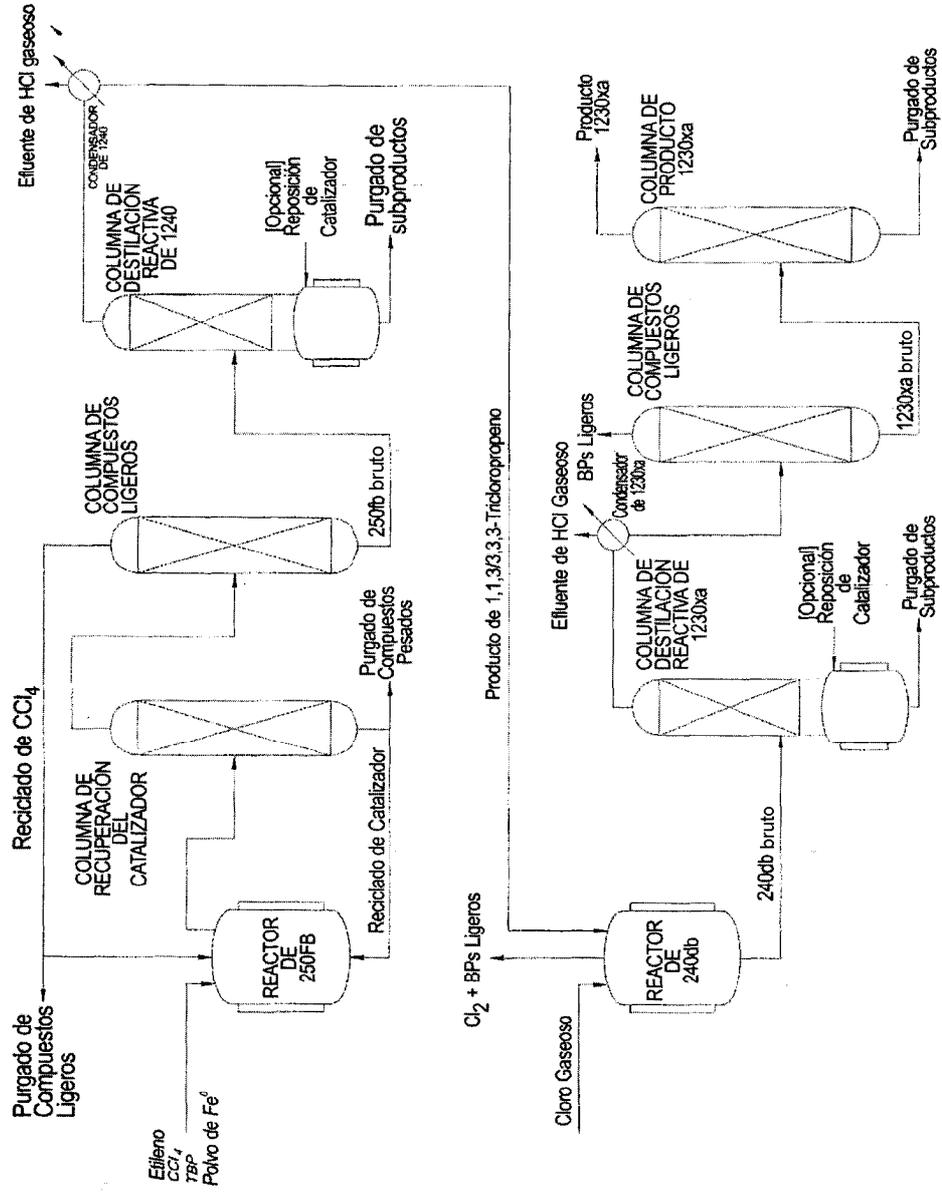


Figura 1