

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 195**

51 Int. Cl.:

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 21/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2014 PCT/US2014/016873**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO14130445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2014 E 14754946 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 2958880**

54 Título: **Proceso para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno a partir de 1,1,3-tricloropropeno y/o 3,3,3-tricloropropeno**

30 Prioridad:

19.02.2013 US 201361766405 P
17.02.2014 US 201414181769

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YANG, TERRIS y
TUNG, HSUEH SUNG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 195 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno a partir de 1,1,3-tricloropropeno y/o 3,3,3- tricloropropeno

5 Antecedentes de la invención

10 Tal como se divulga en la patente de Estados Unidos Nº 8.058.486, el compuesto 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) es un precursor importante que puede utilizarse para la producción de 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), que es una molécula de bajo potencial de calentamiento global (GWP) que se puede utilizar de forma eficaz como refrigerante, agente extintor de incendios, medio de transferencia de calor, propulsor, agente espumante, agente expansor, agente dieléctrico gaseoso, vehículo esterilizante, medio de polimerización, fluido para la eliminación de partículas, fluido transportador, agente abrasivo de pulido, agente de secado por desplazamiento y fluido de operación de ciclo de energía, por nombrar solo unos pocos.

15 En la práctica normal, el HCC-1230xa se puede producir en un proceso de dos etapas utilizando 1,1,3-tricloropropeno (HCC-1240za o 1240za) y/o 3,3,3-tricloropropeno (HCC-1240zf o 1240zf) como material de partida. En la primera etapa, se cloran 1240za y/o 1240zf por medio de Cl₂ en un reactor para formar el producto intermedio 1,1,1,2,3-penta-cloropropano (HCC-240db o 240db) a determinadas condiciones de reacción:

20
$$\text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \text{ (1240za)} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \text{ (240db)}$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}_3 \text{ (1240zf)} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \text{ (240db)}$$

25 A continuación, el 240db se alimenta a otro reactor y se deshidroclora por medio de un catalizador (tal como FeCl₃) para formar HCC-1230xa y HCl:

$$\text{CCl}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl} \text{ (240db)} \rightarrow \text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \text{ (1230xa)} + \text{HCl}$$

30 La presente invención mejora este proceso en dos reactores concentrando estas dos reacciones en un único reactor, ahorrando de esta forma costes de capital, simplificando la operación y mejorando tanto los tiempos de reacción como el rendimiento del producto.

Sumario de la invención

35 El proceso descrito en el presente documento combina dos reacciones para la formación de HCC-1230xa en un reactor, lo que reducirá las etapas de operación de dos a una. La presente invención concentra el proceso de dos etapas en un reactor, lo que puede simplificar significativamente la operación y reducir los costes de operación y de mantenimiento.

40 Por lo tanto, una forma de realización de la invención se refiere a un proceso para la síntesis de HCC-1230xa utilizando HCC-1240za y/o HCC-1240zf y Cl₂ gaseoso como reactantes con un catalizador de deshidrocloración, tal como un catalizador de haluro de hierro o un catalizador equivalente, proceso que tiene lugar en un sistema de un único reactor, en el que el sistema de un único reactor comprende un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), una columna de reacción y un condensador total.

45 En determinadas formas de realización, la columna de reacción se puede separar en cuatro zonas que comprenden (a) una zona de alimentación de Cl₂, (b) una zona de reacción, (c) una zona de alimentación de material orgánico y (d) una zona de purificación. En determinadas formas de realización, el material de partida que contiene 1240za y/o 1240zf se alimenta a la columna de reacción a través de la zona de alimentación de material orgánico. En determinadas formas de realización, el Cl₂ gaseoso se alimenta a la columna de reacción a través de la zona de alimentación de Cl₂. En determinadas formas de realización, el material utilizado para construir la columna de reacción comprende un material resistente al cloro. En determinadas formas de realización, la columna de reacción puede estar vacía. En determinadas formas de realización, la columna de reacción puede estar empaquetada con material resistente al cloro o equipada con bandejas/platos o un dispositivo de agitación para mejorar el contacto gas/líquido.

55 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un esquema de una forma de realización de un diseño de un único reactor, útil en la presente invención para la producción de HCC-1230xa.

60 Descripción detallada de la invención

Tal como se muestra en la figura 1, el proceso de la presente invención se lleva a cabo en un aparato que incluye un CSTR (equipado con un condensador total) que está conectado a una columna de reacción, equipada con un condensador total, y una columna de destilación. La columna de reacción se puede separar en cuatro zonas, a

saber, desde abajo hacia arriba, (1) una zona de alimentación de Cl₂, (2) una zona de reacción, (3) una zona de alimentación de material orgánico y (4) una zona de purificación, tal como se muestra en la figura 1.

Durante la operación, el material de partida (1240za y/o 1240zf) se alimenta a la zona de alimentación de material orgánico de la columna de reacción y fluye hacia abajo a través de un distribuidor de líquido, mientras que una cantidad en exceso de Cl₂ gaseoso se alimenta en la zona de alimentación de Cl₂ de la columna de reacción y fluye hacia arriba a través de un distribuidor de gas. El 1240za/1240zf que fluye hacia abajo reacciona con un flujo inverso de Cl₂ gaseoso en la zona de reacción para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano (HCC-240db). El Cl₂ sin reaccionar avanza hacia arriba y continúa reaccionando con 1240za/1240zf en la fase vapor y/o en la fase líquida en la zona de purificación. El exceso de Cl₂ gaseoso con vapor orgánico que contiene 1240za/1240zf y 240db pasa a través del condensador total, en el que 1240za/1240zf y 240db se condensan y se devuelven a la parte superior de la columna de reacción como reflujo. El exceso de Cl₂ es capturado por un depurador dispuesto aguas abajo.

El HCC-240db producido en la columna de reacción se mueve hacia abajo entrando en el CSTR y se deshidroclora para dar HCC-1230xa en el mismo por medio de un catalizador de deshidrocloración (tal como el FeCl₃) a una temperatura de reacción, tiempo de residencia y relación FeCl₃/240db controlados. El HCl y el vapor orgánico que contiene principalmente HCC-240db y HCC-1230xa producidos en el CSTR pasan a través del condensador total, en el que el vapor orgánico se condensa y se devuelve al reactor y el HCl se captura como un subproducto o se neutraliza mediante un depurador dispuesto aguas abajo.

El producto HCC-1230xa bruto se descarga en continuo desde el fondo del CSTR, con el catalizador de FeCl₃ eliminado por filtración, y se alimenta a la columna de destilación, en la que el producto intermedio HCC-240db sin reaccionar y otros compuestos de alto punto de ebullición se separan como materiales pesados y el HCC-1230xa se recoge desde la parte superior de la columna como producto final.

Ejemplo 1

Una tubería (es decir, una columna de reacción o reactor tubular) de monel con camisa con un DI de 2,5 cm (1 pulgada) y 71 cm (28 pulgadas) de longitud está conectada a un matraz de vidrio de fondo redondo de 1000 ml a través de una válvula RCV. El reactor tubular se puede calentar con vapor o enfriar con agua de refrigeración a través del lado de la camisa para controlar la temperatura de reacción. El reactor tubular está empaquetado con un empaquetamiento de PFA estructurado de 51 cm (20 pulgadas de longitud) y está equipado con un condensador total refrigerado con agua. Una línea de alimentación de material orgánico de 41 cm (ubicada a 16 pulgadas sobre el fondo del reactor tubular) está conectada al recipiente de suministro de 1240za para alimentar el material orgánico al reactor tubular. Cinco centímetros (dos pulgadas) por encima del puerto de alimentación de material orgánico, una línea de reciclaje de material orgánico con un bucle de sellado líquido está conectada a un recipiente de vidrio de 2000 ml para mantener un nivel máximo de líquido de 46 cm (18 pulgadas) dentro del reactor tubular. El matraz de vidrio de fondo redondo de 1000 ml está equipado con un agitador (es decir, CSTR) y un condensador total refrigerado con agua, y se calienta con un baño de aceite.

En la puesta en marcha, después de llenar el reactor tubular con aproximadamente 240 g de 1240za (> 99,5% en peso), el reactor tubular se calienta hasta 80 °C con vapor 30#. El Cl₂ se alimenta al reactor tubular a través del dispensador de Cl₂ ubicado en el fondo del reactor tubular. Cuando la temperatura del reactor tubular comienza a aumentar, el suministro de vapor a la camisa del reactor tubular se cambia a agua de refrigeración para controlar la temperatura del reactor tubular a 80 ± 5 °C. La velocidad de alimentación de Cl₂ se controla por medio de un medidor de flujo másico de forma que se alimenten un total de 139 g de Cl₂ (aproximadamente 120% en moles de 1240za) al reactor tubular en aproximadamente 4 horas. A continuación, se inician las alimentaciones de 1240za y Cl₂ en continuo a velocidades de flujo de aproximadamente 60 g/h y aproximadamente 12 l estándar/h para 1240za y Cl₂, respectivamente. Al mismo tiempo, el 240db generado en el reactor tubular se transfiere al CSTR a través de una válvula RCV, y la velocidad de transferencia se controla de forma que el nivel de líquido en el reactor tubular sea estable (indicado mediante un tubo lateral instalado entre puertos de alimentación de material orgánico y de reciclaje).

Después de 4 horas, las alimentaciones al reactor tubular y la transferencia de 240db desde el reactor tubular al CSTR se detienen, y el CSTR se agita y se calienta a 120 °C. Después de que la temperatura del CSTR alcance 120 °C, se añaden 3,5 g de FeCl₃ anhidro al CSTR a través del puerto de carga de FeCl₃, lo que inicia las 4 horas de dosificación del material al CSTR. Después de 4 horas, el CSTR está bien dosificado y se reanuda una operación en continuo reiniciando las alimentaciones de 1240za y Cl₂ al reactor tubular y la transferencia de 240db desde el reactor tubular al CSTR a las velocidades anteriores. El producto 1230xa bruto se bombea en continuo al exterior del CSTR a una velocidad de aproximadamente 74 g/h y se filtra para su purificación adicional. Se añaden 1,7-2,2 g de FeCl₃ anhidro al CSTR cada dos horas para mantener la concentración de FeCl₃ en el intervalo del 1,0-1,2% en peso en el CSTR.

Ejemplo 2

5 Este ejemplo utiliza el mismo aparato que se describe en el ejemplo 1. En la puesta en marcha, el reactor tubular se llena con aproximadamente 280 g de 240db (> 99% en peso) y el CSTR se llena con 350 g de 240db (> 99% en peso). El CSTR se agita y se calienta a 120 °C. Después de que la temperatura de CSTR alcanza 120 °C, se añaden 3,5 g de FeCl₃ anhidro al CSTR a través del puerto de carga de FeCl₃, lo que inicia las 4 horas de dosificación del material al CSTR. Veinte minutos antes de que finalice el proceso de dosificación de 4 horas, el reactor tubular se calienta a 80 °C con vapor 30# y está listo para la operación en continuo. Después de 4 horas, el material está bien dosificado en el CSTR, la operación en continuo comienza por: iniciar las alimentaciones al reactor tubular a velocidades de flujo de aproximadamente 60 g/h y aproximadamente 12 l estándar/h para 1240za y Cl₂, iniciar la transferencia de 240db desde el reactor tubular al CSTR a una velocidad que mantenga estable el nivel de líquido en el reactor tubular, y bombear 1230xa bruto del CSTR a una velocidad de aproximadamente 74 g/h.

10 Durante la operación, la temperatura en el reactor tubular se mantiene a 80 ± 5 °C, y la temperatura en el CSTR se mantiene a 120 ± 2 °C. El producto 1230xa bruto del CSTR se filtra para su futura purificación. Se añaden 1,7-2,2 g de FeCl₃ anhidro al CSTR cada dos horas para mantener la concentración de FeCl₃ en el intervalo del 1,0-1,2% en peso en el CSTR.

15 Para los ejemplos descritos en el presente documento, el líquido transferido desde el reactor tubular al CSTR contiene generalmente los componentes siguientes: 1240za: 0-0,5% en peso, 1230xa: 1,0-2,0% en peso, 240db: 96,5-98,5% en peso, 230da/230ab: 0,2-0,5% en peso, siendo el resto otras impurezas. El flujo de producto de 1230xa bruto del CSTR contiene los componentes siguientes: 1230xa: 97,5-98,5% en peso, 240db: 0,5-1,0% en peso; 230da/230ab: 0,2-0,5% en peso, dímeros 1230xa: 0,1-0,5% en peso, siendo el resto otras impurezas.

20 Como se utilizan en el presente documento, las formas singulares "un", "una", "la" y "el" incluyen el plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Además, cuando se proporciona una cantidad, una concentración u otro valor o parámetro como un intervalo, un intervalo preferido o una lista de valores superiores preferidos y valores inferiores preferidos, debe considerarse que se divulgan específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite o valor preferido de intervalo superior y cualquier límite o valor preferido de intervalo inferior, independientemente de si los intervalos se divulgan por separado. Cuando se menciona un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, se pretende que el intervalo incluya sus puntos finales, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos mencionados al definir un intervalo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la síntesis de 1,1,2,3-tetracloropropeno (HCC-1230xa) utilizando 1,1,3-tricloropropeno y/o 3,3,3-tricloropropeno y Cl₂ gaseoso como reactantes, con un catalizador de deshidrocloración, proceso que tiene lugar en un sistema de un único reactor, en el que el sistema de un único reactor comprende un CSTR, una columna de reacción y un condensador total.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el catalizador de deshidrocloración comprende uno o más compuestos de haluro de hierro.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que los compuestos de haluro de hierro comprenden uno o más compuestos de cloruro.
- 15 4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el catalizador comprende FeCl₃.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la columna de reacción se puede separar en cuatro zonas que comprenden (a) una zona de alimentación de Cl₂, (b) una zona de reacción, (c) una zona de alimentación de material orgánico y (d) una zona de purificación.
- 20 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el 1,1,3-tricloropropeno se alimenta a la columna de reacción a través de la zona de alimentación de material orgánico.
7. El proceso de la reivindicación 5, en el que el Cl₂ gaseoso se alimenta a la columna de reacción a través de la zona de alimentación de Cl₂.
- 25 8. El proceso de la reivindicación 5, en el que la columna de reacción está vacía.
9. El proceso de la reivindicación 5, en el que la columna de reacción está empaquetada con material resistente al cloro o equipada con bandejas/platos o con un dispositivo de agitación para mejorar el contacto gas/líquido.

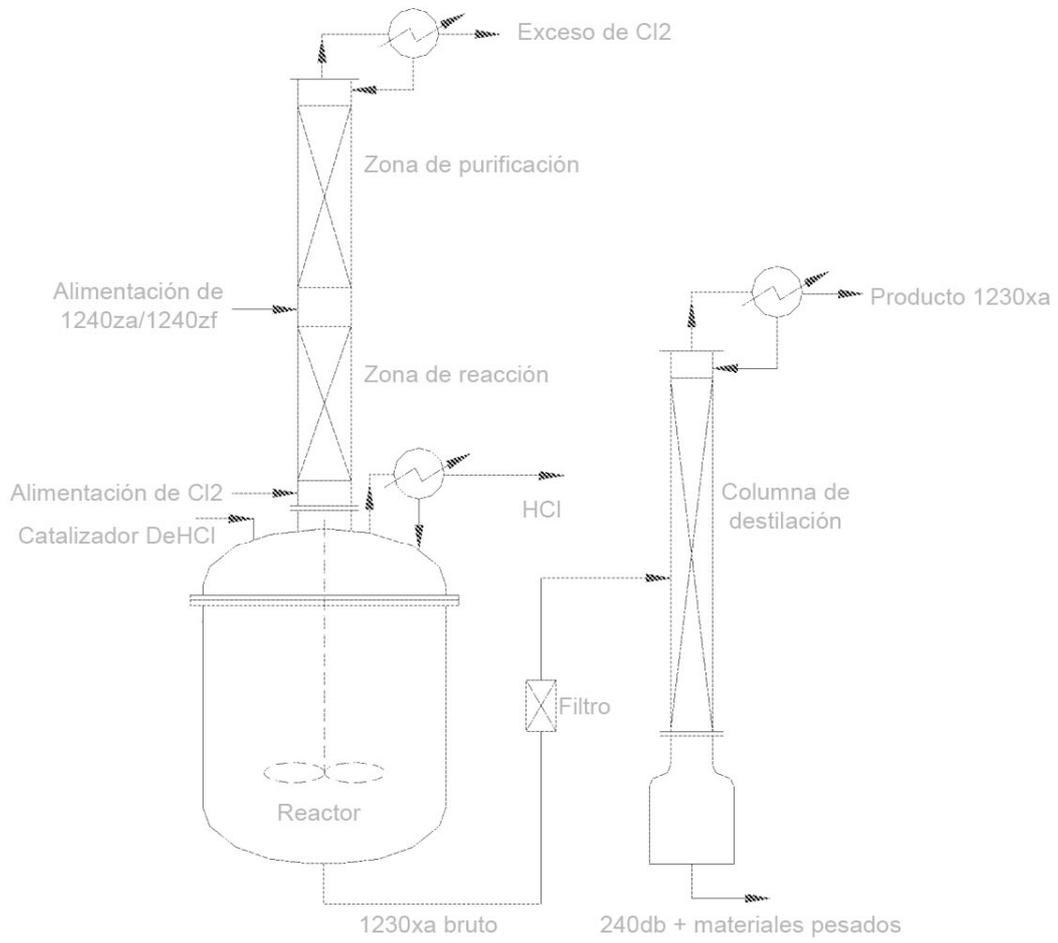


Figura 1