

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2016-128

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07C 17/275 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.10.2015**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **10.08.2016**
(Věstník č. 32/2016)
(86) PCT číslo: **PCT/CZ2015/000121**

- (71) Přihlašovatel:
Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost, Ústí nad Labem, CZ
- (72) Původce:
Zdeněk Ondruš, Vrbice, CZ
Pavel Kubíček, Děčín 6, CZ
Karel Filas, Ústí nad Labem, CZ
Petr Sládek, Ústí nad Labem- Střekov, CZ
- (74) Zástupce:
Rott, Růžička & Guttman
Patentové, známkové a advokátní kanceláře, Ing.
Ivana Jirotková, Vinohradská 37, 120 00 Praha 2

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob přípravy chlorovaného alkenů

- (57) Anotace:
Způsob přípravy chlorovaného alkenů, při němž se chlorovaný alkan uvádí v dehydrochlorační zóně do styku s katalyzátorem za vzniku kapalně reakční směsi zahrnující chlorovaný alkan a chlorovaný alken a chlorovaný alken se z reakční směsi odebírá, přičemž koncentrace chlorovaného alkenů v reakční směsi přítomné v dehydrochlorační zóně se reguluje tak, aby molární poměr chlorovaný alken:chlorovaný alkan byl 1:99 do 50:50.

Způsob přípravy chlorovaného alkenu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobů výroby chlorovaných alkenových sloučenin o vysoké čistotě, jako je 1,1,3-trichlorpropen (1240za), 3,3,3-trichlorpropen (1240zf), 1,1,3,3-tetrachlorpropen (1230za), 1,1,2,3-tetrachlorpropen (1230xa), 1,1,1,2-tetrachlorpropen (1230xf), 1,1,2-trichlorpropen, 1,1,2,3,3-pentachlorpropen, 1,1,3,3,3-pentachlorpropen a 1,1,2,3,3,3-hexachlorpropen, a také kompozic zahrnujících tyto sloučeniny.

Dosavadní stav techniky

Halogenalkany nalézají použití v rozličných aplikacích. Halogenuhlovodíky se například rozsáhle používají jako chladiva, nadouvadla a napěňovadla. Ve druhé polovině dvacátého století rostlo využití chlorfluoralkanů exponenciálně až do osmdesátých let, kdy se objevily obavy ohledně jejich dopadu na životní prostředí, konkrétně ve vztahu k ubývání ozonové vrstvy.

Od té doby se místo chlorfluoralkanů používají fluorované uhlovodíky, jako jsou částečně a zcela fluorované uhlovodíky (tzv. perfluorokarbony a hydrofluorokarbony), i když i ohledně použití této skupiny látek vznikly nedávno environmentální obavy a v EU i jinde byla přijata legislativa omezující jejich použití.

Objevují se nové skupiny environmentálně přátelských halogenuhlovodíků a jsou podrobovány výzkumu a v některých případech zahrnovány do četných aplikací, zejména jako chladiva v oblasti automobilů a domácností. Příklady těchto sloučenin jsou 1,1,1,2-tetrafluorethan (R-134a), 2-chlor-3,3,3-trifluorpropen (HFO-1233xf), 1,3,3,3-tetrafluorpropen (HFO-1234ze), 3,3,3-trifluorpropan (HFO-1243zf) a 2,3,3,3-tetrafluorpropen (HFO-1234yf), 1,2,3,3,3-fluorpentafluorpropan (HFO-1225ye), 1-chlor-3,3,3-trifluorpropen (HFO-1233zd), 3,3,4,4,4-pentafluorbuten (HFO-1345zf), 2,4,4,4-tetrafluorbut-1-en (HFO-1354mfy), 1,1,1,4,4,4-hexafluorbuten (HFO-1336mzz), 3,3,4,4,5,5,5-heptafluorpenten (HFO-1447fz) a 1,1,1,4,4,5,5,5-oktafluorpenten (HFO-1438mzz).

I když jsou tyto sloučeniny chemicky poměrně nepříliš složité, jejich syntéza v průmyslovém měřítku na požadovanou úroveň čistoty je náročná. Mnohé syntetické cesty, navrhované pro tyto sloučeniny, stále více používají chlorované alkany nebo alkeny jako výchozí látky nebo meziprodukty. Konverze výchozích chlorovaných alkanů nebo alkenů na cílové fluorované sloučeniny se obvykle provádí s použitím fluorovodíku a katalyzátorů na bázi přechodných kovů, například na bázi chromu.

Je známo, že pokud se chlorovaná surovina získává z vícestupňového procesu, zejména pokud jsou jeho stupně propojeny a probíhají kontinuálně pro dosažení průmyslově akceptovatelných objemů produktu, pak je velmi důležitá nutnost zabránit, aby při kumulativních vedlejších reakcích nevznikaly v jednotlivých stupních procesu neakceptovatelné nečistoty.

Čistota chlorovaných výchozích látek má podstatný vliv na úspěch a proveditelnost procesů (zejména kontinuálních procesů) přípravy požadovaných fluorovaných produktů. Přítomnost určitých nečistot vede k vedlejším reakcím, které snižují výtěžek cílové sloučeniny. Kromě toho přítomnost některých nečistot ohrožuje životnost katalyzátoru.

Chlorované alkeny mohou být používány jako výchozí látky nebo meziprodukty ve výše popsaných procesech výroby halogenalkanů. Způsoby přípravy a použití takových chlorovaných alkenů jsou popsány v mezinárodní patentové přihlášce WO 2009/085862, evropské patentové přihlášce č. EP 2447238, evropské patentové přihlášce č. EP 2646402 a americké zveřejněné patentové přihlášce č. US 2014/0275658.

Jeden z dobře zavedených postupů výroby chlorovaných alkenů probíhá přes stupeň dehydrochlorace, ve kterém se chlorovaný alkan převádí na chlorovaný alken.

Jednou z nevýhod mnoha dosud provozovaných postupů dehydrochlorace je to, že používají alkalický hydroxid, který není vhodný vzhledem k obavám, které ohledně použití takovýchto látek v dehydrochloračních reakcích vznikají ohledně životního prostředí. Dále bylo zjištěno, že tyto postupy typicky nejsou ekonomicky schůdné.

V evropské patentové přihlášce č. EP 2687504 je popsán postup, který se snaží vyhnout použití hydroxidu sodného při dehydrochlorační reakci. Při této reakci se 1,1,1,3-tetrachlorpropan dehydrochloruje za vzniku 1,1,3-trichlorpropenu, který se pak *in situ* převádí na 1,1,1,2,3-pentachlorpropan, přednostně v nepřítomnosti hydroxidu sodného.



Avšak profil nečistot 1,1,1,2,3-pentachloropropanu vyráběného tímto způsobem je nepříznivý a důvodem je alespoň částečně vznik nečistot během dehydrochloračního stupně. Jinými slovy, meziprodukt 1,1,3-trichlorpropen má nepříjemný profil nečistot, a tudíž vzniká následný produkt (1,1,1,2,3-pentachloropropan), který má také nepříjemný profil nečistot.

Jak je zřejmé z příkladů 7 až 9 uvedeného dokumentu, získaný 1,1,1,2,3-pentachloropropan obsahoval 5,8 až 8,1 % tetrachlorpropenu, který není pro popisovaný postup cílovým chlorovaným alkenovým meziproduktem, tj. vzniká v důsledku nízké selektivity chlorovaného alkenu při dehydrochloraci. Přičteme-li ještě obsah „těžkého“ podílu v těchto příkladech (3,3 až 6,3 %), přesahuje ztráta na nečistoty 10 %, což je průmyslově neakceptovatelné. Odstraňování nečistoty 1,1,2,3-tetrachlorpropenu z 1,1,1,2,3-pentachloropropanu je navíc obtížné.

V patentové přihlášce US č. 2014/0275658 je popsán postup, při němž se používá výchozí chloralkan nutně obsahující „těžké“ nečistoty, díky nimž je proces patrně selektivnější. Nejčistší výchozí chloralkan použitý v postupech popsáných v uvedené přihlášce má čistotu 98 %. Výhodný stupeň konverze chloralkanu na chloralken v postupech popsáných v US 2014/0275658 je alespoň 60 %.

Přetrvává tedy potřeba účinného, spolehlivého a vysoce selektivního způsobu přípravy chlorovaných alkenů, jako je 1,1,3-trichlorpropen, který navíc nevede ke vzniku nežádoucích nečistot, zejména takových, které se z daného chlorovaného alkenu obtížně odstraňují a/nebo které mohou být problematické v navazujících procesech, například při deaktivaci katalyzátorů používaných v těchto procesech, a/nebo vedou k degradaci nebo polymeraci halogenalkenového produktu.

Podstata vynálezu

Podle prvního aspektu je tedy předmětem vynálezu způsob přípravy chlorovaného alkenu, při němž se chlorovaný alkan uvádí do styku s katalyzátorem v dehydrochlorační zóně za vzniku reakční směsi zahrnující chlorovaný alkan a chlorovaný alken a chlorovaný alken se odebírá z reakční směsi, přičemž koncentrace chlorovaného alkenu v reakční směsi přítomné v dehydrochlorační zóně se reguluje tak, aby molární poměr chlorovaný alken : chlorovaný alkan byl od 1 : 99 do 50 : 50.

Bylo neočekávaně zjištěno, že pokud se obsah chlorovaného alkenů reguluje tak, aby molární poměr tohoto produktu k výchozímu chlorovanému alkanu nepřesahoval 50 : 50, výhodně se tím zabraňuje tvorbě nežádoucích a problematických nečistot, jako jsou chlorované oligomery, které mohou nepříznivě ovlivňovat fungování katalyzátoru. Dosáhne se tím zlepšení výtěžku a aktivity katalyzátoru. Je výhodné, že způsoby podle vynálezu jsou také vysoce selektivní.

Molární poměr chlorovaný alken : chlorovaný alkan v reakční směsi se reguluje v numericky definovaných mezích. Jak je odborníkům zřejmé, v takových provedeních, ačkoli je zde regulace postupu charakterizována pomocí molárního poměru mezi výchozím chlorovaným alkanem a výsledným chlorovaným alkenem, může být uvažována také jako regulace konverze výchozí látky na produkt – molární poměr produkt : výchozí látka 20 : 80 se tak rovná konverzi 20 %. Původci zjistili, že výše uvedené omezení konverze výchozí látky minimalizuje tvorbu nežádoucích nečistot a umožňuje lepší životnost katalyzátoru. Dále pokud se uvádí, že molární poměr produkt : výchozí látka je větší než daná hodnota, znamená to větší stupeň konverze výchozí látky na produkt, tj. že podíl produktu je zvýšen, zatímco podíl výchozí látky je snížen. Navíc původci překvapivě zjistili, že požadovaný molární poměr mezi výsledným chlorovaným alkenem a výchozím chlorovaným alkanem v reakční směsi může být regulován nejen významným omezením konverze výchozího alkanu, ale výhodně také účinným okamžitým odebráním produkovaného alkenů z této reakční směsi.

Popsaný způsob je v provedeních vynálezu kontinuální.

Způsoby podle vynálezu vedou k tvorbě chlorovaných alkenů. Jak je odborníkům známo, tyto sloučeniny jsou typicky vysoce reaktivní a v dehydrochloračních reakcích tohoto typu je možná tvorba kyslíkatých organických sloučenin, jako jsou chlorované alkanoly nebo chlorované alkanoylové sloučeniny. Vynálezci předkládaného způsobu si uvědomili důležitost minimalizace těchto sloučenin v produktech způsobů podle vynálezu. Tvorbu kyslíkatých sloučenin může sice snížit vyloučení vzduchu ze zařízení, avšak jeho provedení je často technicky a ekonomicky náročnější, zejména pokud se používá prostředí pod tlakem nižším než atmosférickým.

Tvorbě uvedených vedlejších produktů *in situ* je možno zabránit použitím způsobů podle vynálezu, a to zvláště výhodně v kontinuálních procesech. Zde popisované reakční podmínky

umožňují selektivní produkci daného chlorovaného alkenů a jeho odebírání z reakční směsi tak, aby bylo minimalizováno riziko vzniku nežádoucích kyslíkatých sloučenin.

Navíc nebo alternativně, pokud při způsobu podle vynálezu vznikají kyslíkaté sloučeniny, například alkanoly nebo karbonylové sloučeniny, je možno tyto látky odstranit použitím stupně vodného zpracování, podrobněji popsaného dále.

Výhodných výsledků se dosahuje také, pokud je obsah chlorovaného alkenů v reakční směsi regulován tak, aby molární poměr výsledný chlorovaný alken : výchozí chlorovaný alkan v reakční směsi nepřesahoval 40 : 60, 30 : 70, 25 : 75, 20 : 80 nebo 15 : 85. Navíc nebo alternativně může být v provedeních vynálezu molární poměr výsledný chlorovaný alken : výchozí chlorovaný alkan v reakční směsi rovný nebo větší než 2 : 98, 5 : 95 nebo 10 : 90.

Ke stanovení složení reakční směsi může odborník použít jakoukoli metodu nebo zařízení. Přímé stanovení složení může být například provedeno tak, že se reakční zóna opatří výstupem, jímž je možno odebírat vzorky reakční směsi pro analýzu, a/nebo tak, že se odebírají vzorky reakční směsi po odebrání této reakční směsi z dehydrochlorační zóny, například výstupem umístěným ve výstupu z reakční zóny nebo v jeho blízkosti. Navíc nebo alternativně je možno provést nepřímé stanovení složení například regulací teploty, poněvadž teplota při konstantním tlaku je funkcí složení.

Obsah chlorovaného alkenů v reakční směsi může být regulován jedním nebo několika z těchto způsobů: i) odstraňováním chlorovaného alkenů z dehydrochlorační zóny (buď přímo nebo nejprve odebráním reakční směsi z dehydrochlorační zóny a poté odebráním chlorovaného alkenů z ní), ii) regulací pracovních podmínek v dehydrochlorační zóně (například teploty, tlaku, rychlosti míchání atd.), které nepodporují tvorbu vyšších množství chlorovaného alkenů, a/nebo iii) regulací množství výchozího chlorovaného alkanu a/nebo katalyzátoru přítomného v dehydrochlorační zóně.

Chlorovaný alken může být z reakční směsi odebírán kontinuálně nebo vsádkově.

Chlorovaný alken může být z reakční směsi odebírán s použitím jakékoli metody známé odborníkům. V provedeních se chlorovaných alken odebírá z reakční směsi destilací. Bez ohledu na to, jak se odebírání chlorovaného alkenů z reakční směsi provádí, může být chlorovaný alken získáván jako proud bohatý na chlorovaný alken.

Termín „proud bohatý na“ konkrétní sloučeninu (nebo jiný odpovídající výraz), používaný v celém tomto textu, se používá k vyjádření, že tento proud obsahuje alespoň asi 90 %, asi 95 %, asi 97 %, asi 98 % nebo asi 99% této konkrétní sloučeniny. Termín „proud“ by mimoto neměl být vykládán úzce, nýbrž tak, že zahrnuje kompozice (včetně frakcí), odebírané ze směsi jakýmkoli způsobem.

Pro vyloučení pochybností je třeba zdůraznit, že pokud se odkazuje na „kontinuální odebíráni“ reakční směsi v dehydrochlorační zóně nebo na reakční směs z dehydrochlorační zóny, není zamýšlen čistě doslovný význam; odborníci v oboru si jsou vědomi, že tento termín se používá ve významu, že odebíráni probíhá v podstatě kontinuálně, jakmile dehydrochlorační zóna dosáhne cílových pracovních podmínek a reakční směs dosáhne ustáleného stavu.

Chlorovaný alken může být odebírán přímo z reakční směsi v dehydrochlorační zóně (například přímou destilací), nebo může být nejprve odebírána část reakční směsi z dehydrochlorační zóny (kontinuálně nebo vsádkově) a chlorovaný alken odebírán z této směsi, vzdáleně od dehydrochlorační zóny.

V provedeních vynálezu může být reakční směs podrobena dalším zpracovatelským stupňům, například jednomu nebo více destilačním stupňům a/nebo stupňům vodného zpracování (podrobněji popsáním dále). Tyto další zpracovatelské stupně mohou být prováděny před a/nebo po odebrání chlorovaného alkenu z reakční směsi. Odborníkům je zřejmé, že pokud se tyto další zpracovatelské stupně provádějí po odebrání chlorovaného alkenu, bude obsah chlorovaného alkenu ve směsi nižší než v reakční směsi vytvořené v dehydrochlorační zóně.

V provedeních vynálezu může být chlorovaný alken z reakční směsi odstraňován destilací. Pro provedení odebíráni chlorovaného alkenu z reakční směsi tímto způsobem je možno použít jakékoli metody nebo zařízení známých odborníkům. V provedeních vynálezu je možno použít destilační kolonu, například rektifikační kolonu. Reakční směs může procházet nebo být vedena do spodku kolony, přičemž daný chlorovaný alken se odebírá z vrchu kolony jako kapalný destilát.

Například v provedeních, kde je reakční směs zcela nebo zčásti plynná, například v důsledku pracovní teploty v dehydrochlorační zóně, může být zařízení konfigurováno tak, že dehydrochlorační zóna je propojena kapalinou se zařízením pro provádění destilace. V těchto

provedeních může být destilační zařízení napojeno na dehydrochlorační zónu. To výhodně umožňuje, aby plynná směs, obsahující chlorovaný alken, procházela (nebo byla vedena) přímo z dehydrochlorační zóny do destilačního zařízení. Alternativně může být destilační zařízení umístěno vzdáleně od dehydrochlorační zóny, což znamená, že plynná směs musí být odebírána z dehydrochlorační zóny a vedena do destilačního zařízení.

Navíc nebo alternativně, pokud je reakční směs přítomna v dehydrochlorační zóně buď částečně nebo zcela v kapalně formě, může být část kapalně reakční směsi odebírána z dehydrochlorační zóny a vedena do destilačního zařízení. V takových provedeních může být reakční směs podrobena jednomu nebo více zpracovatelským stupňům (například stupni vodného zpracování, popisovanému níže), které předcházejí destilaci a/nebo následují po ní

V provedeních, kde odebírání chlorovaného alkenu z reakční směsi probíhá v zařízení vzdáleném od dehydrochlorační zóny, může být reakční směs, obsahující nezreagovaný výchozí chlorovaný alkan a jen chudé množství (pokud vůbec) chlorovaného alkenu, vedena zpět do dehydrochlorační zóny.

V provedeních, ve kterých se chlorovaný alken odebírá z reakční směsi, se z této směsi odebírá alespoň asi 30 %, alespoň asi 40 %, alespoň asi 50 %, alespoň asi 60 %, alespoň asi 70 %, alespoň asi 80 % nebo alespoň asi 90 % hmotnostních chlorovaného alkenu přítomného v reakční směsi.

Destilace chlorovaného alkenu z reakční směsi může být prováděna kontinuálně, semikontinuálně nebo vsádkově.

Výhodou tohoto vynálezu je, že dehydrochlorační reakce produkuje ze směsi chlorovaného alkenu vysoce čistý plynný chlorovodík, který může být získáván rutinními metodami, například kondenzací hlavových par destilačního zařízení.

V provedeních vynálezu, kdy je během dehydrochlorační reakce produkován chlorovodík, může být tento chlorovodík odebírán. Je to možno provádět pomocí jakéhokoli zařízení a/nebo metod k tomu určených, známých odborníkům. Například jestliže se reakční směs podrobuje destilaci, může být destilační zařízení, aby se umožnil odvod plynného chlorovodíku, opatřeno kondenzátorem (například částečným kondenzátorem), nebo může být kondenzátor (například částečný kondenzátor) umístěn za destilačním zařízením.

Navíc může být použito další chladicí zařízení (například druhý kondenzátor), například za prvním kondenzátorem. Toto uspořádání zařízení je výhodné, poněvadž první kondenzátor může být použit pro kondenzaci převážného množství chlorovaného alkenu a druhý kondenzátor se použije pro čištění plynu kondenzací stop chlorovaného alkenu. Získávaný chlorovaný alken je vysoce čistý, stejně jako chlorovodík.

Navíc nebo alternativně může být použita absorpční kolona pro absorpci plynného chlorovodíku a získávání roztoku kyseliny chlorovodíkové.

V provedeních vynálezu, kdy se z dehydrochlorační zóny nebo z reakční směsi z ní odebírané odebírá plynný chlorovodík, je to možno provádět s použitím hlubokého chlazení, tj. odebráním plynu z reakční směsi a jeho následným ochlazením na teplotu asi 0 °C nebo nižší, asi -10 °C nebo nižší nebo asi -20 °C nebo nižší. Výsledný kondenzát může být recyklován zpět do dehydrochlorační zóny nebo popřípadě použit v dalších přidružených reakčních zónách, například při hydrochloraci glycerolu.

Je výhodné, že chlorovodík získávaný tímto způsobem je vysoce čistý, a proto může být používán jako reaktant v předcházejících nebo následných reakcích v tomtéž průmyslovém zařízení. Příkladem následného použití je hydrochlorace glycerolu pro výrobu monochlorhydrinu nebo dichlorhydrinu s navazující výrobou epichlorhydrinu, glycidolu a epoxysloučenin.

Jak je uvedeno výše, rychlost reakce (a tím molární poměr chlorovaný alkan : chlorovaný alken) může být regulována modifikováním pracovní teploty v dehydrochlorační zóně. V provedeních vynálezu se dehydrochlorační reakce provádí v kapalně fázi, tj. reakční směs je v kapalně formě. V těchto provedeních může dehydrochlorační zóna pracovat při teplotě asi 50 °C, asi 60 °C, asi 70 °C, asi 80 °C, asi 100 °C, asi 120 °C nebo asi 130 °C až asi 160 °C asi 170 °C, asi 200 °C, asi 250 °C nebo asi 300 °C.

Reakční směs se udržuje v dehydrochlorační zóně po dobu dostačující k tomu, aby reakce (konverze chlorovaného alkanu na chlorovaný alken) mohla proběhnout do požadovaného stupně dokončení. V provedeních vynálezu, kdy dehydrochlorace probíhá v kapalně fázi, se může doba zdržení reakční směsi v dehydrochlorační zóně pohybovat od asi 0,1, asi 0,2, asi 0,5, asi 1, asi 1,5, asi 2, asi 2,5 nebo asi 3 do asi 5 hodin, asi 7 hodin, asi 9 hodin nebo asi 10 hodin.

Dehydrochlorační zóna může pracovat za tlaku nižšího než atmosférického, za atmosférického tlaku nebo za tlaku vyššího než atmosférického. V provedeních vynálezu pracuje dehydrochlorační zóna za atmosférického tlaku nebo tlaku asi 10 kPa až asi 400 kPa, asi 40 kPa až asi 200 kPa nebo asi 70 kPa až asi 150 kPa.

Při způsobech podle vynálezu může být použit jakýkoli katalyzátor, který zvyšuje rychlost dehydrochlorační reakce. V provedeních katalyzátor zahrnuje kov. V těchto provedeních může být kov přítomen v pevné formě (například je-li katalyzátor železo, může být přítomno ve formě částic (například železných pilin nebo železného prášku), železné sítky, železného drátu, výplně (strukturované nebo náhodné), pevného lože, fluidního lože, disperzí v kapalině atd. nebo ve slitinách s obsahem železa vytvořených jakýmkoli takovým způsobem, například uhlíkové oceli) a/nebo jako sůl (například je-li katalyzátor železo, může být přítomno jako chlorid železitý, chlorid železnatý atd.). Navíc nebo alternativně může být zařízení, ve kterém se provádí způsob podle vynálezu, vybaveno komponenty tvořenými buď částečně nebo zcela materiálem katalyzátoru, například vnitřky kolon.

V provedeních vynálezu, kdy je kov přítomen v reakční směsi jako sůl, může být přidáván do reakční směsi ve formě soli a/nebo může být pevný kov přidáván do reakční směsi, v níž se potom rozpustí a vytvoří sůl *in situ*. Je-li katalyzátor přítomen ve formě soli, může být přidáván v amorfní formě a/nebo v hydratované formě (například hexahydrát chloridu železitého). Mohou být používány i katalyzátory v kapalné formě.

V alternativních provedeních se dehydrochlorační reakce provádí v parní fázi, tj. jak chlorovaný alkan, tak chlorovaný alken jsou v plynné formě. V těchto provedeních může dehydrochlorační zóna pracovat při teplotě asi 300 °C až asi 500 °C, asi 325 °C až asi 425 °C nebo asi 350 °C až asi 400 °C.

V provedeních vynálezu, kdy dehydrochlorační reakce probíhá v parní fázi, se může doba zdržení reakční směsi v dehydrochlorační zóně pohybovat od asi 0,5 do asi 10 sekund.

Překvapivě bylo zjištěno, že v provedeních vynálezu, kde se dehydrochlorační reakce provádí v parní fázi, musí být reakce správně katalyzována pro dosažení vysokého výtěžku a selektivity. Při způsobech podle vynálezu proto může být použit kovový katalyzátor, například s obsahem železa 50 % hmotnostních nebo vyšším.

Podle dalšího aspektu je tak předmětem vynálezu způsob přípravy chlorovaného alkenu, při němž se chlorovaný alkan kontaktuje v parní fázi s katalyzátorem, majícím obsah železa 50 % nebo více, v dehydrochlorační zóně za vzniku reakční směsi v parní fázi, zahrnující chlorovaný alkan a chlorovaný alken.

Příklady katalyzátorů, které mohou být použity při způsobu podle vynálezu, zahrnují nerezové oceli, například feritické a/nebo austenické oceli. Katalyzátory používané při způsobu podle vynálezu mají výhodně obsah železa alespoň asi 50 %, alespoň asi 60 %, alespoň asi 70 %, alespoň asi 80 %, alespoň asi 90 % nebo alespoň asi 95 % hmotnostních. Jako katalyzátor může být použito čisté železo.

Katalyzátory mohou být používány v jakékoli formě, například v uspořádání fluidního lože a/nebo pevného lože. Navíc nebo alternativně mohou být používány komponenty dehydrochlorační zóny zahrnující katalyzátor. Například v provedeních, kde je dehydrochlorační zóna v trubkovém reaktoru, mohou být trubky reaktoru (nebo alespoň povrchy těchto trubek ve styku s chlorovaným alkanem) tvořeny (částečně nebo zcela) katalyzátorem, nebo vybaveny katalytickými zónami tvořenými katalyzátorem.

Během provádění dehydrochlorační reakce v parní fázi podle vynálezu může dojít k deaktivaci katalyzátoru. V těchto provedeních tak způsoby podle vynálezu zahrnují stupeň regenerace katalyzátoru. Tento stupeň může být prováděn pomocí jakékoli techniky a/nebo zařízení známých odborníkům, například vstřikováním oxidačního činidla, jako vzduchu bohatého kyslíkem a/nebo kyslíku, do dehydrochlorační zóny. Před takovýmto stupněm může být zastaven průtok reaktantů dehydrochlorační zónou a/nebo může být dehydrochlorační zóna pročištěna (například plynným dusíkem). Jakmile je stupeň regenerace katalyzátoru, pokud se provádí, dokončen, může být dehydrochlorační zóna znovu pročištěna (například plynným dusíkem) a/nebo může být znovu zahájen průtok reaktantů do dehydrochlorační zóny.

V provedeních, ve kterých se dehydrochlorační stupeň provádí v parní fázi, je reakční směs odebíraná z dehydrochlorační zóny typicky v parní fázi. Tento horký plynný produkt je možno kondenzovat pomocí jakékoli metody a/nebo zařízení známého odborníkům a tak získat chlorované organické sloučeniny v kapalně formě. Horká reakční směs může být například

ochlazená metodami nepřímého chlazení, prudkým ochlazením (například s použitím rozstřikovacích trysek), metodami přímého chlazení apod.

Po ochlazení plynů a zkondenzování chlorovaných organických sloučenin z reakční směsi může být odebírán plynný chlorovodík, který může být popřípadě použit v předcházejících nebo navazujících procesech. Příkladem navazující aplikace je použití pro hydrochloraci glycerolu na monochlorhydrin nebo dichlorhydrin s následným zpracováním na epichlorhydrin a epoxysloučeniny.

Bez ohledu na to, zda dehydrochlorační stupeň probíhá v plynné nebo kapalně fázi, může být směs chlorovaných organických sloučenin, zahrnující daný chlorovaný alken a nezreagovaný chlorovaný alkan, jakož i nečistoty, pak podrobena jednomu nebo více zde popisovaných zpracovatelských stupňů po dehydrochloraci (včetně jednoho nebo více stupňů destilace a/nebo vodného zpracování) za vzniku čistého chlorovaného alkenu, například 1,1,3-trichlorpropenu.

Při způsobech podle vynálezu může být použit reaktor nebo reaktory jakéhokoli typu, známého odborníkům. Mezi konkrétní příklady reaktorů, které mohou být použity k vytvoření dehydrochlorační zóny, patří kolonové reaktory, trubkové reaktory, probublávané kolony, reaktory s pístovým tokem a kontinuálně promíchávané tankové reaktory.

Způsob podle vynálezu může být prováděn v jedné dehydrochlorační zóně nebo ve více dehydrochloračních zónách. Pokud je použito více dehydrochloračních zón, mohou pracovat postupně (tj. tak, že reakční směs prochází postupně několika dehydrochloračními zónami) a/nebo paralelně.

V provedeních vynálezu, kde je použito několik dehydrochloračních zón popřípadě v kaskádovém uspořádání, mohou být tyto zóny ve stejném nebo v různých reaktorech. Například je-li použito několik (například 1, 2, 3, 4, 5 nebo více) dehydrochloračních zón, mohou být upraveny v několika (například 1, 2, 3, 4, 5 nebo více) reaktorech (například kontinuálně promíchávaných tankových reaktorech), z nichž každý může být optimalizován z hlediska optimalizovaných provozních podmínek, jako je teplota, doba zdržení.

V jednom provedení může být několik dehydrochloračních zón umístěno v destilační koloně, která může být používána při způsobech podle vynálezu. V těchto provedeních může být dehydrochlorace prováděna reaktivní destilací, například pokud se dehydrochlorační reakce

provádí na patrech destilační kolony a/nebo výplni obsažené v koloně. V provedeních, ve kterých se provádí reaktivní destilace, destilační kolona přednostně zahrnuje stripovací zónu, ve které se alken odděluje od alkanu. Stripovací zóna může být umístěna pod vstupem kapaliny.

Bylo zjištěno, že složky reakční směsi (například chlorovaný alken, chlorovodík a/nebo výchozí látka), připravitelné dehydrochlorační reakcí, která se provádí při způsobech podle vynálezu, mohou nepříznivě interagovat s určitými materiály. V provedeních vynálezu tak ty části dehydrochlorační zóny, které jsou ve styku s reakční směsí, mohou mít obsah železa asi 20 % nebo méně, asi 10 % nebo méně nebo asi 5 % nebo méně, a/nebo jsou zhotoveny z nekovových materiálů, například smaltu, skla, impregnovaného grafitu (například impregnovaného fenolickou pryskyřicí), karbidu křemičitého a/nebo plastů, jako je polytetrafluorethylen, perfluoralkoxy a/nebo polyvinylidenfluorid.

V provedeních vynálezu jsou povrchy veškerého zařízení používaného při způsobech podle vynálezu, s nimiž přichází do styku chlorovaný alken, zhotoveny z vhodných materiálů, jaké jsou například uvedeny výše. Jednou možnou výjimkou je případ, kdy je jedna nebo více oblastí povrchu zařízení používaného při způsobech podle vynálezu zhotoveno z kovového materiálu, který je zvolen, aby fungoval jako katalyzátor.

Původci dále zjistili, že za určitých provozních podmínek může expozice reaktantů, používaných ve způsobech podle vynálezu, i sloučenin, vznikajících při těchto způsobech, zdrojům kyslíku a/nebo vlhkosti, včetně vzduchu, vodní páry a/nebo vody, vést ke vzniku nežádoucích nečistot. V provedeních předkládaného vynálezu tak může být dehydrochlorace a/nebo destilace prováděna v inertní atmosféře, například v nepřítomnosti kyslíku.

Chlorovaný alkan používaný při způsobech podle vynálezu může být do dehydrochlorační zóny přiváděn jakýmkoli způsobem známým odborníkům. Chlorovaným alkanem může být C_{2-6} alkan, například chlorethan, chlorpropan nebo chlorbutan. Příkladem chlorovaného alkanu, který může být použit při způsobech podle vynálezu, je 1,1,1,3-tetrachlorpropan, 1,1,2,2-tetrachlorpropan, 1,1,2,3-tetrachlorpropan, 1,2,2,3-tetrachlorpropan, 1,1,1,2-tetrachlorpropan, 1,1,2-trichlorpropan, 1,2,2-trichlorpropan, 1,2,3-trichlorpropan, 1,1,1,2,3-pentachlorpropan, 1,1,2,3,3-pentachlorpropan, 1,1,1,2,2-pentachlorpropan, 1,1,2,2,3-pentachlorpropan, 1,1,1,3,3-pentachlorpropan nebo jakýkoli chlorovaný alkan vzorce CX_3-R

nebo CX_aY_b-R , kde $a = 0-3$, $b = 0-3$, X a Y jsou stejný nebo rozdílný halogen (například chlor, fluor, brom, jod) a R je substituovaný nebo nesubstituovaný C_{2-5} alkyl.

Chlorovaný alkan používaný jako výchozí látka při způsobech podle vynálezu má přednostně vysoký stupeň čistoty.

V provedeních vynálezu má chlorovaný alkan stupeň čistoty alespoň asi 95 %, alespoň asi 97 %, alespoň asi 98 %, alespoň asi 98,5 %, alespoň asi 99 % nebo alespoň asi 99,5 %.

V provedeních obsahuje chlorovaný alkan méně než nebo rovno asi 1000 ppm, méně než nebo rovno asi 500 ppm, méně než nebo rovno asi 250 ppm nebo méně než nebo rovno asi 100 ppm chlorovaných alkanových nečistot, například alkanů s bodem varu rovným nebo vyšším než je bod varu výchozího chlorovaného alkanu a/nebo daného chlorovaného alkenu, a/nebo takových, které jsou za reakčních podmínek dehydrochlorovány za vzniku chlorované alkenové nečistoty, například alkenů, které mají bod varu v rozmezí 10 °C od daného alkenu, které mají bod varu rovný nebo vyšší než výchozí chlorovaný alkan a/nebo které jsou isomery daného chlorovaného alkenu.

V dalších nebo alternativních provedeních chlorovaný alkan obsahuje méně než nebo rovno asi 1000 ppm, méně než nebo rovno asi 500 ppm, méně než nebo rovno asi 250 ppm nebo méně než nebo rovno asi 100 ppm chlorovaných alkenových nečistot, například alkenů, které mají bod varu v rozmezí 10 °C od daného alkenu, které mají bod varu rovný nebo vyšší než výchozí chlorovaný alkan nebo daná chlorovaná alkenová sloučenina a/nebo které jsou isomery daného chlorovaného alkenu.

Navíc nebo alternativně zahrnuje chlorovaný alkan méně než nebo rovno asi 1000 ppm, méně než nebo rovno asi 500 ppm, méně než nebo rovno asi 200 ppm, méně než nebo rovno asi 100 ppm, méně než nebo rovno asi 50 ppm, méně než nebo rovno asi 20 ppm nebo méně než nebo rovno asi 10 ppm tetrachlorethenu, tetrachlorpropanu a/nebo tetrachlorpentanu.

Způsoby výroby vysoce čistého chlorovaného alkanu jsou popsány v mezinárodní patentové přihlášce č. PCT/CZ2015/000120, na jejíž obsah se zde tímto odkazuje. Produkty těchto způsobů výhodně zahrnují:

- méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných alkanových nečistot (tj. chlorovaných alkanových sloučenin jiných než výchozí chlorovaný alkan),



- méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných alkenových nečistot (tj. chlorovaných alkenových sloučenin jiných než cílová chlorovaná alkenová sloučenina),
- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm, méně než asi 100 ppm, méně než asi 50 ppm nebo méně než asi 20 ppm vody,
- méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm kyslíkatých organických sloučenin,
- méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm bromovaných sloučenin a/nebo
- méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm, méně než asi 100 ppm, méně než asi 50 ppm nebo méně než asi 20 ppm kovu.

Chlorovaný alkan používaný jako výchozí látka při způsobech podle vynálezu může být poskytován v kompozici, která má výše uvedený profil nečistot.

Původci zde popisovaného způsobu zjistili, že v provedeních vynálezu mohou určité nečistoty, jako je hexachlorethan a/nebo vyšší alkany, například chlorpentany, jako je tetrachlorpentan, například 1,3,3,5-tetrachlorpentan (je-li výchozím chlorovaným alkanem 1,1,1,3-tetrachlorpropan), které mohou být přítomny ve v průmyslovém měřítku dodávaných objemech chlorovaných alkanů (například 1,1,1,3-tetrachlorpropanu), vážně zpomalit reakční proces dehydrochlorace.

V takových provedeních tak může být dávana přednost výchozím halogenalkanům o vyšší čistotě se sníženým obsahem těchto vyšších halogenalkanových nečistot, aby bylo možno dosáhnout účinné konverze na žádoucí halogenalken při nižších teplotách.

Chlorovaným alkenem vznikajícím při způsobech podle vynálezu může být C_{2-6} chlorovaný alken, například chlorethen, chlorpropen nebo chlorbuten. Příkladem chlorovaného alkenu, který může být vyráběn způsoby podle vynálezu, je 1,1,3-trichlorpropen (1240za), 1,1,3,3-tetrachlorpropen (1230za), 1,1,2,3-tetrachlorpropen (1230xa), 2,2,2,3-tetrachlorpropen (1230xf), 3,3,3-trichlorpropen, 2,3,3,3-tetrachlorpropen a chlorované alkeny vzorce $CX_cY_d=R$, kde X a Y jsou stejný nebo různý halogen (například fluor nebo chlor), c je 0 až 2, d je 0 až 2 a R je substituovaný nebo nesubstituovaný C_{2-5} alkyl.



Jednou z výhod způsobů podle předkládaného vynálezu je, že umožňují produkci cílového chlorovaného alkenu s vysokou isomerní selektivitou. V provedeních vynálezu se tak chlorovaný alken produkuje s isomerní selektivitou alespoň asi 95 %, alespoň asi 97 %, alespoň asi 98 %, alespoň asi 99 %, alespoň asi 99,5 %, alespoň asi 99,7 %, alespoň asi 99,8 % nebo alespoň asi 99,9 %.

Přívod chlorovaného alkanu a/nebo katalyzátoru do dehydrochlorační zóny může být kontinuální nebo přerušovaný, stejně jako odebírání reakční směsi.

Jednou z výhod způsobů podle vynálezu je, že žádoucích výsledků se dosahuje, ať dehydrochlorační zóna pracuje v kontinuálním nebo vsádkovém režimu. Význam termínů „kontinuální proces“ a „vsádkový proces“ je odborníkům znám.

Další výhodou vynálezu je, že umožňuje získávat vysoce čisté alkenové sloučeniny bez použití alkalických hydroxidů. V provedeních vynálezu se tak nepřidává alkalický hydroxid do dehydrochlorační zóny a/nebo reakční prostředí přítomné v dehydrochlorační zóně je prosté alkalického hydroxidu.

Jak uvedeno výše, v provedeních vynálezu může být z dehydrochlorační zóny odebírána reakční směs, zahrnující chlorovaný alkan, chlorovaný alken a katalyzátor. Ta může být podrobena dalším zpracovatelským stupňům.

V těchto provedeních může tímto zpracováním být stupeň promývání vodou, ve kterém se odebraná směs popřípadě zfiltruje a pak se vede do zóny vodného zpracování. Tento stupeň může být prováděn před nebo po odebrání chlorovaného alkenu ze směsi.

Směs se v zóně vodného zpracování, která slouží k deaktivaci katalyzátoru, uvádí do styku s vodným médiem. Směs může být v zóně vodného zpracování uvedena do styku s kyselinou, například anorganickou kyselinou, jako je kyselina sírová, kyselina fosforečná a/nebo kyselina chlorovodíková. Kyselina může být čistá nebo zředěná. Pokud se použije zředěná kyselina, může tak poskytnout příslušné vodné médium. Hodnota pH vodného média by měla být dostatečně nízká, aby umožnila účinnou separaci dvoufázové směsi.

Stupeň vodného zpracování má efekt výhodný v tom, že se ze směsi odstraní určité skupiny jinak problematických nečistot, zejména kyslíkatých nečistot.



V takovýchto provedeních může být deaktivace katalyzátoru dosaženo s pouze krátkou dobou kontaktu, například asi 5, asi 10, asi 20 nebo asi 30 minut, přičemž je potřebná voda o nízké teplotě. Pro hydrolýzu a odebrání chlorovaných kyslíkatých nečistot může být doba kontaktu s vodou delší, například až asi 1 h, asi 2 h, asi 5 h nebo asi 10 h, a/nebo při teplotě asi 50 °C nebo méně, asi 40 °C nebo méně nebo asi 30 °C nebo méně.

Podle dalšího aspektu je tedy předmětem vynálezu způsob odstraňování kyslíkatých nečistot ze směsi zahrnující chlorovaný alken, kyslíkaté organické nečistoty a popřípadě katalyzátor a/nebo chlorovaný alkan, při němž se směs uvede do styku s vodným médiem za vzniku dvoufázové směsi a z této dvoufázové směsi se odebírá organická fáze. Směs v tomto aspektu vynálezu je v provedeních vynálezu směs odebírána z dehydrochlorační zóny nebo ji zahrnuje.

Pokud se používá zředěná kyselina, může se tak získat navíc vodné médium, se kterým se zbytek uvádí do styku. Navíc nebo alternativně může vodné médium zahrnovat vodu (v jakékoli formě, například včetně páry), která může být do zóny vodného zpracování přidávána zvlášť.

V provedeních, ve kterých se do zóny vodného zpracování přidává kyselina, se tak výhodně snižuje pH přítomné směsi na asi 6 nebo nižší, asi 5 nebo nižší, asi 4 nebo nižší, asi 2 nebo nižší nebo asi 1 nebo nižší.

Určitý podíl (například alespoň asi 30 %, alespoň asi 40 %, alespoň asi 50 %, alespoň asi 60 %, alespoň asi 70 % nebo alespoň asi 80 %) nezreagovaného alkanu a/nebo chlorovaného alkenu může být ze směsi vytvořené v zóně vodného zpracování odebrán pomocí jakékoli metody nebo zařízení známých odborníkům.

Například v provedeních, kdy je směs částečně nebo zcela v plynné formě, například v důsledku pracovní teploty v zóně vodného zpracování a/nebo vlivem přídavku páry jako vodného média, může být plynná směs podrobena destilaci. V takových provedeních může být destilační zařízení propojeno tekutinou se zónou vodného zpracování (popřípadě na ni být napojeno) nebo může být od ní vzdáleno.

Navíc nebo alternativně, pokud je směs částečně nebo zcela v kapalně formě, může být tato směs odebírána ze zóny vodného zpracování a podrobena destilaci.



V provedeních, kde se provádí takovýto destilační stupeň, může být získán proud obsahující (a popřípadě bohatý na) výchozí chlorovaný alkan a/nebo výsledný chlorovaný alken.

Chlorovaný alkan a/nebo chlorovaný alken, odebíraný ze směsi vedené do zóny vodného zpracování, může být recyklován zpět do dehydrochlorační zóny a použit zde jako výchozí látka.

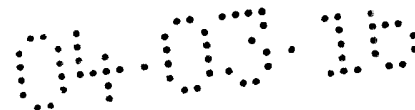
V zóně vodného zpracování (nebo v některých provedeních vzdáleně od ní) může vzniknout dvoufázová směs, zahrnující vodnou fázi a organickou fázi, jako důsledek přítomnosti vodného média a také převážně organické směsi.

V provedeních, kdy se vytváří dvoufázová směs, může být organická fáze z dvoufázové směsi odebírána s použitím dělicích metod a/nebo zařízení, známých odborníkům. Pokud se dvoufázová směs vytváří v zóně vodného zpracování, může být organická fáze oddělována od vodné fáze postupným odebíráním fází ze zóny vodného zpracování. Vodná fáze, která obsahuje nečistoty, odstraněné ze směsi, pak může být dále zpracovávána.

Pro maximalizaci účinnosti separace fází, a tím usnadnění odebírání („extrakce“) této fáze z dvoufázové směsi může být do zóny vodného zpracování přidáváno halogenalkanové extrakční činidlo a/nebo činidlo pro intenzifikaci fázové separace (například výchozí chlorovaný alkan a/nebo různé alkoholy a/nebo ketony), buď přerušovaně nebo kontinuálně s použitím metod a/nebo zařízení známých odborníkům. Přednost se dává použití výchozího chlorovaného alkanu, poněvadž tato sloučenina je součástí procesu a nevyžaduje odstraňování s použitím určitých separačních stupňů.

Popřípadě mohou být používána činidla pro intenzifikaci fázové separace, jako jsou polární alkoholy a/nebo ketony s bodem varu dostatečně odlišným od chlorovaného alkenu a chlorovaného alkanu, přítomných v reakční směsi. Rozdíl v bodech varu by měl být alespoň 20 °C, alespoň asi 30 °C, alespoň asi 40 °C, alespoň asi 50 °C nebo alespoň asi 60 °C. Příklady intenzifikátorů fázové separace, které mohou být použity, zahrnují alifatické ketony, například aceton, a alifatické alkoholy, například methanol, ethanol, propanol/y, butanol/y.

V provedeních vynálezu může pak být odebraná organická fáze podrobena stupni destilace, ve kterém se oddestilovávají proudy daného chlorovaného alkenu a/nebo nezreagovaného chlorovaného alkanu (a popřípadě bohaté na tyto látky). Tento stupeň může být prováděn bez ohledu na to, zda bylo či nebylo před stupněm vodného zpracování provedeno odebrání



chlorovaného alkenu z reakční směsi. Proud nezreagovaného chlorovaného alkanu může být recyklován zpět do dehydrochlorační zóny. Z destilačního zařízení může být odebírán těžký koncový produkt, který může být popřípadě filtrován a spalován a/nebo podroben vysokoteplotní chlorolýze.

Organická fáze zahrnující chlorovaný alkan a/nebo chlorovaný alken, jakož i halogenalkanové extrakční činidlo a/nebo intenzifikátor fázové separace může být přiváděna zpět do dehydrochlorační zóny. V těchto provedeních může být prováděn stupeň destilace pro odstranění intenzifikátoru fázové separace (je-li použit) nebo jiných složek organické fáze.

Bylo zjištěno, že díky snížení obsahu vody v chlorovaném alkenu nalézá tento alken použití v navazujících aplikacích, například při chloraci. V provedeních předkládaného vynálezu se tedy provozní podmínky regulují tak, aby získávaný produkt/y, chlorovaný alken, obsahoval méně než asi 500 ppm, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně nebo asi 50 ppm nebo méně vody.

Jak je zřejmé ze zde popsaných údajů, mohou být způsoby podle vynálezu provozovány v integrovaném procesu plně kontinuálním způsobem, popřípadě v kombinaci s dalšími procesy. Při procesních stupních podle vynálezu se mohou používat výchozí sloučeniny, které se převádějí na vysoce čisté meziprodukty, které se pak dále zpracovávají na požadované cílové chlorované sloučeniny. Tyto sloučeniny mají požadovanou čistotu pro použití jako suroviny v různých navazujících procesech, například hydrofluoračních konverzí.

Způsoby podle vynálezu umožňují regulovat úroveň čistoty produktu, aby bylo možno dosáhnout vysoce úrovně čistých cílových sloučenin. Tyto způsoby výhodně vyvažují vysoké výtěžky, vysokou selektivitu a vysokou účinnost, což je zvláště náročné, zejména v kontinuálních postupech. Způsoby podle vynálezu umožňují ekonomickou výrobu vysoce čistých chlorovaných alkenových sloučenin v průmyslovém měřítku, přičemž tyto sloučeniny mají velmi nízký obsah řady nečistot.

Způsoby podle vynálezu jsou zvláště výhodné, poněvadž umožňují výrobu vysoce čistých chlorovaných alkenů s použitím jednoduchých a přímých metod a zařízení, s nimiž je odborník obeznámen.

V provedeních vynálezu mohou být způsoby podle vynálezu použity pro výrobu vysoce čistých kompozic chlorovaných alkenů, které zahrnují:

asi 95 % nebo více, asi 97 % nebo více, asi 99 % nebo více, asi 99,2 % nebo více, asi 99,5 % nebo více nebo asi 99,7 % nebo více chlorovaného alkenů,

méně než asi 50 000 ppm, méně než asi 20 000 ppm, méně než asi 10 000 ppm, méně než asi 5000 ppm, méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm výchozího chlorovaného alkanu,

méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných C₅₋₆ alkanových nečistot,

méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných alkenových nečistot (tj. chlorovaných alkenů jiných než daná sloučenina),

méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm, méně než asi 100 ppm, méně než asi 50 ppm, méně než asi 20 ppm, méně než asi 10 ppm nebo méně než asi 5 ppm kovu a/nebo

méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 250 ppm nebo méně než asi 100 ppm kyslíkatých organických sloučenin a/nebo

méně než asi 500 ppm, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně nebo asi 50 ppm nebo méně vody.

V provedeních vynálezu mohou být ke kompozicím podle vynálezu přidávány stabilizátory. Příklady stabilizátorů, které je možno použít, jsou hydroxylované aromatické sloučeniny, aminy, thiaziny atd. Pokud jsou použity, používají se stabilizátory typicky v množství asi 1 až asi 100 ppm nebo asi 2 až asi 50 ppm. Použití těchto stabilizátorů výhodně umožňuje skladovat kompozice chlorovaných alkenů podle vynálezu v prostředí s obsahem kyslíku.

Kromě toho mají výše popsané kompozice profil nečistot, díky kterému jsou velmi vhodné pro použití jako výchozí látky v syntéze fluoralkanů nebo fluoralkenů a/nebo chlorfluorovaných alkenů, nebo také chlorovaných alkenů. Podle dalšího aspektu tedy vynález poskytuje použití zde popsaných vysoce čistých kompozic 1,1,1,2,3-pentachloropropanu jako surovin v syntéze výše jmenovaných fluoralkanů/fluoralkenů a/nebo chlorfluoralkanů nebo chloralkenů.

Jak bylo uvedeno, ve známém stavu techniky nejsou popsány nebo zveřejněny postupy výroby chlorovaných alkenů s takto vysokým stupněm čistoty nebo takto vysokou isomerní

selektivitou. Dalším předmětem vynálezu jsou tedy kompozice vysoce čistých chlorovaných alkenů, jak jsou popsány výše.

Profil nečistot kompozic zahrnujících chlorované alkeny podle vynálezu je možno stanovit běžnými analytickými metodami včetně plynové chromatografie s použitím vysoce účinné kapilární kolony.

Pro vyloučení pochybností je třeba zdůraznit, že pokud se odkazuje na jednotky tlaku (kPa), je uvedena absolutní hodnota. Pokud se hodnoty uvádějí v procentech, jedná se o procenta hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 – Dehydrochlorační stupeň (konverze 1,1,1,3-tetrachlorpropanu na 1,1,3-trichlorpropen)

1	Vstupní proud 1,1,1,3-tetrachlorpropanu
2	Vstupní proud chloridu železitého
3	Kontinuálně promíchávaný tankový reaktor
4	Reakční zbytek
5	Filtr
6	Filtrační koláč
7	Filtrát
8	Destilační kolona
9	Proud bohatý na 1,1,3-trichlorpropen
10	Částečný kondenzátor
11	Proud plynného chlorovodíku
12	Proud bohatý na 1,1,3-trichlorpropen
13	Dělič refluxu

14	Proud refluxu
15	Vyčištěný produktový proud 1,1,3-trichlorpropenu

Obr. 2 - Stupeň vodného zpracování

101	Vstupní proud vodné kyseliny chlorovodíkové
102	Vstupní proud zbytku (z reaktoru na obr. 1, proud 4)
103	Vstupní proud halogenalkanového extrakčního činidla
104	
105	Promývací tank
106	Výstup promývacího tanku
107	Filtr
108	Filtrační koláč
109	Proud organické fáze
110	Proud vodné fáze
111	Destilační kolona
112	Proud chlorovaných alkanů
113	Kondenzátor
114	Mezilehlé vedení
115	Dělič refluxu kapalina-kapalina
116	Proud vodné fáze (reflux)
117	Proud organické fáze (1,1,1,3-tetrachlorpropan)

Obr. 3 - Destilační stupeň

201	Vstupní proud organické fáze
202	Destilační vařák

203	Proud těžkých koncových zbytků
204	Filtr
205	Filtrační koláč
206	Kapalný zbytek
207	Destilační kolona
208	Proud destilátu
209	Kondenzátor
210	Mezilehlé vedení
211	Dělič refluxu
212	Proud refluxu
213.1	Frakce 1,1,3-trichlorpropenu
213.2	Frakce 1,1,1,3-tetrachloropropanu

Příklady provedení

Použité zkratky:

TeCPa = 1,1,1,3-tetrachlorpropan

TCPe = trichlorpropen

PŘÍKLAD 1 – VÝROBA 1,1,3-TRICHLORPROPENU Z 1,1,1,3-TETRACHLORPROPANU

Obr. 1 znázorňuje schéma systému, který může být použit pro provádění způsobů podle vynálezu. Do kontinuálně promíchávaného tankového reaktoru 3 se vedením 1 a 2 přivádí 1,1,1,3-tetrachlorpropan a chlorid železitý. Přídavek chloridu železitého se provádí s použitím regulovaného přívodu. Kontinuálně promíchávaný tankový reaktor je provozován při teplotě 140 až 145 °C a za atmosférického tlaku.

1,1,1,3-Tetrachlorpropan se převádí na 1,1,3-trichlorpropen v kontinuálně promíchávaném tankovém reaktoru 3, který plní funkci dehydrochlorační zóny. Doba zdržení reakční směsi



v reaktoru 3 je omezená, aby se zabránilo přílišné konverzi 1,1,1,3-tetrachloropropanu na 1,1,3-trichlorpropen, a molární poměr 1,1,3-trichlorpropen : 1,1,1,3-tetrachloropropan tudíž nepřesahuje 50 : 50.

Z reakční směsi se odebírá určitý podíl 1,1,3-trichlorpropenu s použitím destilační kolony 8. Reakční směs se vede do spodku destilační kolony 8 a proud bohatý na 1,1,3-trichlorpropen se odvádí jako hlavové páry vedením 9. Částečný kondenzátor 10 slouží k odebírání plynného chlorovodíku z proudu bohatého na 1,1,3-trichlorpropen vedením 11. Proud bohatý na 1,1,3-trichlorpropen se pak vede vedením 12 do děliče 13 refluxu a vedením 15 se odebírá proud vyčištěného 1,1,3-trichlorpropenu. Určitý podíl proudu bohatého na 1,1,3-trichlorpropen se vede zpět jako reflux do destilační kolony 8 vedením 14.

Zbytek zahrnující katalyzátor, nezreagovaný 1,1,1,3-tetrachloropropan a omezené množství 1,1,3-trichlorpropenu se odvádí vedením 4 z reaktoru 3 na filtr 5. Získaný filtrační koláč se odebírá vedením 6 a filtrát se vede vedením 7 k vodnému zpracování, jak je znázorněno na obr. 2.

Na obr. 2 se zbytek z reaktoru na obr. 1 vede vedením 102 do promývacího tanku 105 zahrnujícího stripovací vařák. Pro lepší účinnost dělení kapalných fází se do promývacího tanku přidává vedením 103 1,1,1,3-tetrachloropropan nebo jiné halogenalkanové extrakční činidlo. Vedením 101 se do promývacího tanku 105 přivádí vodná kyselina chlorovodíková.

V tanku 105 se vytvoří dvoufázová směs a organická fáze se z tanku 105 odebírá vedením 106, filtruje 107 a odvádí vedením 109 k dalšímu zpracování, jak je znázorněno na obr. 3. Zbýlá vodná fáze se odebírá vedením 110 k dalšímu zpracování. Filtrační koláč se odvádí (108).

1,1,1,3-Tetrachloropropan a 1,1,3-trichlorpropen, rozpuštěné ve vodné vrstvě přítomné v promývacím tanku 105, se odsud odebírají s použitím parní destilační kolony 111. Stripované chlorované alkany se vedou vedením 112 z destilační kolony 111 do kondenzátoru 113 a pak vedením 114 do děliče 115 refluxu kapalina-kapalina, kde se vytvoří dvě vrstvy. Stripovaný 1,1,1,3-tetrachloropropan se pak odebírá jako organická fáze vedením 117 a vodná fáze se refluxuje zpět do destilační kolony vedením 116.

S odkazem na obr. 3 se organická fáze vede vedením 201 do destilačního kotle 202. Ze vzniklé směsi se oddělují 1,1,1,3-tetrachloropropan a 1,1,3-trichlorpropen s použitím destilační kolony

207, kondenzátoru 209 a děliče 211 refluxu za vzniku frakcí 1,1,3-trichlorpropenu 213.1 a 1,1,1,3-tetrachlorpropanu 213.2. Frakce 1,1,1,3-tetrachlorpropanu se recykluje zpět do dehydrochlorační zóny, zatímco frakce 1,1,3-trichlorpropenu se skladuje nebo transportuje pro použití v navazujících reakcích, používajících tento chlorovaný alken jako výchozí látku.

Z kotle 202 se vedením 203 odebírá těžký koncový zbytek a filtruje se 204. Získaný filtrační koláč a kapalina se odvádějí vedením 205, resp. 206 a recyklují se nebo zpracovávají.

S použitím výše popsaného zařízení a podmínek procesu bylo 3563 kg 1,1,1,3-tetrachlorpropanu (1113TeCPa, čistota 99,925 %) kontinuálně zpracováváno s průměrným hodinovým plněním 63,1 kg/h za vzniku 1,1,3-trichlorpropenu (113TCPe). Základní parametry popsaného postupu, prováděného podle příkladu 1, jsou:

Základní parametry	
Průměrná doba zdržení v reaktoru (min)	174
Teplota reaktoru (°C)	141
Tlak v reaktoru (kPa)	101
Celková konverze reakce 1113TeCPa (%)	91,7
Celkový výtěžek reakce 113TCPe (mol TCPe / mol konvertovaného TeCPa, v %)	97,4
Celkový výtěžek 113TCPe zahrnující všechny stupně postupu popsaného v příkladu 1	96,5

Úplný profil nečistot u čištěného produktu z výše popsaného provedení je uveden v následující tabulce. Hodnoty jsou uvedeny jako vážený průměr profilů pro produkt získaný ve vedení 15 na obr. 1 a vedení 213.1 na obr. 3.

Poloprovozní zařízení	% hmotn.
Perchlorethylen	0,011
1,1,3-trichlorpropen	97,093
2,3-dichlorpropanoylchlorid	0,028
1,1,3,3-tetrachlorpropen	0,019
1,1,1,3-tetrachlorpropan	2,573
Neznámé	0,276

Je zřejmé, že způsob podle vynálezu může být provozován tak, aby produkoval vysoce čistý chlorovaný alkenový materiál.

PŘÍKLAD 2 – VÝROBA 1,1,3-TRICHLORPROPANU Z 1,1,1,3-TETRACHLORPROPANU

Tento experiment byl proveden s použitím zařízení a postupů uvedených v příkladu 1, pokud není uvedeno jinak. Průtočný míchaný reaktor pracoval při teplotě asi 149 °C a za atmosférického tlaku. Molární poměr 1,1,3-trichlorpropen : 1,1,1,3-tetrachlorpropan v rektoru byl regulován tak, aby nepřekročil 30:70. Za použití výše uvedeného zařízení a provozních podmínek bylo 1543,8 kg 1,1,1,3-tetrachlorpropanu (1113TeCPa, čistota 99,901 %) kontinuálně zpracováváno s průměrným hodinovým plněním 47,5 kg/h na 1,1,3-trichlorpropen (113TCPe). Katalyzátor byl přidáván ve formě vodného roztoku FeCl₃ tak, aby obsah katalyzátoru činil 66 ppm, vztaženo na surovinu 1113TeCPa. Základní parametry popsaného postupu, prováděného podle příkladu 1, jsou:

Základní parametry	
Průměrná doba zdržení v reaktoru (min)	287
Teplota v reaktoru (°C)	149
Tlak v reaktoru (kPa)	101
Celková konverze reakce 1113TeCPa (%)	91,4
Celkový výtěžek reakce 1113TeCPa (mol TCPe/mol konvertovaného TeCPa, v %)	98,7
Celkový výtěžek 113TCPe v % včetně všech procesních stupňů uvedených v příkladu 1	97,8

Úplný profil nečistot produktu výše popsaného provedení je uveden v následující tabulce. Hodnoty jsou uvedeny jako vážený průměr profilů pro produkt získaný ve vedení 15 na obr. 1 a vedení 213.1 na obr. 3.

Sloučenina	% hmotn.
Perchlorethylen	0,006
3,3,3-trichlorpropen	0,038
1,1,3-trichlorpropen	99,347
2,3-dichlorpropanoylchlorid	0,045
1,1,3,3-tetrachlorpropen	0,004
1,1,1,3-tetrachlorpropan	0,322
Neznámé	0,238

Jak je zřejmé, jestliže se dehydrochlorační reakce reguluje tak, aby molární poměr 1,1,3-trichlorpropen : 1,1,1,3-tetrachlorpropan nepřesáhl 30:70, může být postup podle vynálezu provozován tak, že produkuje vysoce čistý chlorovaný alkenový materiál s velmi vysokou

selektivitou a ve vysokém výtěžku. Za povšimnutí stojí, že 3,3,3-trichlorpropen vzniká pouze ve stopových množstvích. To je zvlášť výhodné, protože 3,3,3-trichlorpropen je velmi reaktivní olefinická nečistota s volnou indukovanou (aktivovanou) dvojnou vazbou a může být prekursorem vysoce problematických kyslíkatých nečistot.

PŘÍKLAD 3 – POMĚR ALKEN : ALKAN V REAKČNÍ SMĚSI

Tyto experimenty byly provedeny s použitím zařízení a postupů uvedených v příkladu 1, pokud není uvedeno jinak. V každém z experimentů byl regulován postup reakce tak, aby poměr 1,1,3-trichlorpropen : 1,1,1,3-tetrachlorpropan v reakční směsi přítomné v reaktoru (zařízení 3) a v reakční směsi (proud 7) byl v každém pokusu jiný. Množství dávkovaného katalyzátoru FeCl_3 bylo regulováno tak, aby byla konverze reakce udržována na asi 90 %. Vliv různých obsahů 113TCPe v reakční směsi na tvorbu těžkých oligomerů a deaktivaci katalyzátoru je uveden v následující tabulce:

Tvorba těžkých oligomerů

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
Vypočtený molární poměr TCPe:TeCPa v reakční směsi	23:77	22:78	34:66	43:57	46:54	43:57
TCPe (%) v reakční směsi	18,95	18,25	27,6	34,54	32,01	34,31
Těžké oligomery/ TCPe	0,36 %	0,40 %	1,05 %	1,57 %	2,87 %	2,54 %

	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12
Vypočtený molární poměr TCPe:TeCPa v reakční směsi	39:61	37:63	40:60	39:61	38:62	39:31
TCPe (%) v reakční směsi	32,1	29,94	32,84	31,46	30,56	31,83
Těžké oligomery/ TCPe	1,56 %	1,79 %	1,65 %	1,01 %	1,47 %	1,55 %

Desaktivace katalyzátoru

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
TCPe (%) v reakční směsi	18,95	22,36	27,6	34,54	32,01	34,313 -1
Vypočtený molární poměr TCPe:TeCPa v reakční směsi	23:77	22:78	34:66	43:57	46:54	43:57
Požadovaná konc. FeCl ₃ v surovině	26,5	26,5	66	101	116	78

	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12
TCPe (%) v reakční směsi	32,1	29,94	32,84	31,46	30,56	31,83
Vypočtený molární poměr TCPe:TeCPa v reakční směsi	39:61	37:63	40:60	39:61	38:62	39:61
Požadovaná konc. FeCl ₃ v surovině	132	132	105	177	106	74

Z tohoto experimentu je zřejmé, že jestliže se použije konkrétní zařízení a postup, pak zvýšení molárního poměru produktu k výchozí látce (zvýšené množství produktu v reakční směsi) odpovídá zvýšení tvorby těžkých oligomerů. Mimoto při vysoké koncentraci 1,1,3-trichlorpropenu byla pozorována i deaktivace katalyzátoru.

PŘÍKLAD 4 – KOMPATIBILITA KAPALNÉHO PRODUKTU S RŮZNÝMI MATERIÁLY

Do Erlenmayerovy baňky byl vložen čistý destilovaný 1,1,3-trichlorpropen o čistotě > 99 %. Do kapaliny byl ponořen zkušební vzorek konstrukčního materiálu a systém byl uzavřen plastovou zátkou. Z baňky byly pravidelně odebírány vzorky trichlorpropenu. Vzorky konstrukčního materiálu byly před pokusem a po něm zváženy. Teplota kapaliny odpovídala laboratorním podmínkám, kolem 25 °C.

V následující tabulce jsou uvedeny hlavní změny kvality trichlorpropenu jako % změny čistoty:

	Surovina	4-1	4-2	4-3	4-4
Délka pokusu	0 dní	29 dní	29 dní	30 dní	30 dní
Konstrukční materiál		CS	SS 1,4541	Ti	C-276
1,1,3-trichlorpropen – relativní změna (%)	0	-53,75	-3,70	-3,27	-0,67
Souhrn oligomerů (%)	0	42,68	0,20	0,32	0,01

CS = uhlíková ocel, SS = nerezová ocel, Ti = titan, C-276 = Hastelloy C-276

V druhé sadě pokusů byl do Erlenmayerovy baňky, opatřené zpětným chladičem a olejovou topnou lázní, nalit čistý destilovaný 1,1,3-trichlorpropen o čistotě > 99 %. Do kapaliny byl ponořen zkušební vzorek konstrukčního materiálu a systém byl částečně uzavřen plastovou zátkou. Z baňky byly pravidelně odebírány vzorky trichlorpropenu. Vzorky konstrukčního materiálu byly před pokusem a po něm zváženy. Teplota kapaliny byla udržována na 100 °C. V následující tabulce jsou uvedeny hlavní změny kapalného trichlorpropenu:

	Surovina	4-5	4-6	4-7	4-8
Délka pokusu	0 dní	5 hodin	48 hodin	5 hodin	48 hodin
Konstrukční materiál		Sklo jako materiál baňky		Impregnovaný grafit	
1,1,3-trichlorpropen – relativní změna (%)	0	-0,32	-2,31	-0,30	-2,00
Souhrn oligomerů (%)	0	0,05	0,28	0,05	0,34

	Surovina	4-9	4-10	4-11	4-12
Délka pokusu	0 hodin	5 hodin	48 hodin	5 hodin	48 hodin
Konstrukční materiál		SS 1.4341		SS 1.4541	
1,1,3-trichlorpropen – relativní změna (%)	0	-0,54	-3,08	-0,51	-2,80
Souhrn oligomerů (%)	0	0,27	1,01	0,29	1,29

Jak je z tohoto experimentu zřejmé, použití uhlíkové oceli je problematické, protože se zdá být nekompatibilní s pracovní kapalinou tvořenou 1,1,3-trichlorpropenem. Nerezová ocel a titan jsou rovněž neuspokojivé, protože vedou ke vzniku významných množství oligomerů. Z testovaných kovových materiálů má vynikající výsledky niklová slitina Hastelloy C-276. Je rovněž zřejmé, že vhodnější je i sklo (nebo smalt) a jiné nekovové materiály, například grafit impregnovaný fenolickou pryskyřicí.

PŘÍKLAD 5 – PROBLEMATICKE CHLOROVANÉ ALKENOVÉ NEČISTOTY

V mnoha navazujících reakcích, ve kterých se jako výchozí látky používají chlorované alkeny, působí problémy přítomnost kyslíkatých organických nečistot. Tento experiment dokládá, že některé nečistoty jsou překvapivě disponovány takové sloučeniny vytvářet.

Do čtyřhrdlé skleněné baňky, opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem, přívodním a výpustním hrdlem a chladicí lázní, byla nalita voda a jí byl probubláván plynný chlor za vzniku slabého roztoku kyseliny chlorné. Když bylo do vody zavedeno příslušné množství chloru, byla do připraveného roztoku kyseliny chlorné po dobu 90 minut za chlazení pomalu přikapávána surovina, získaná postupem podle příkladu 1, obsahující 1,1,3-trichlorpropen o čistotě 98,9 %. Tlak byl atmosférický a teplota blízká 20 °C. Stejný postup byl opakován s 3,3,3-trichlorpropenem o čistotě 68,1 %. Po dokončení reakce vytvořily systémy dvoufázovou směs. Organická fáze (produkt) byla extrahována a pak analyzována pomocí GC. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

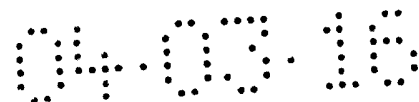
Hypochlorace trichlorpropenů	5-1		5-2	
	Surovina (%)	Produkt (%)	Surovina (%)	Produkt (%)
3,3,3-trichlorpropen	68,063	33,544	0,024	0,023
1,1,3-trichlorpropen	21,772	16,651	98,922	91,374
1,1,1,2,3-pentachlorpropan		20,942		6,800
1,1,1,3-tetrachlorpropan-2-ol		12,792		0,018

Jak je z tohoto experimentu zřejmé, 1,1,3-trichlorpropen reaguje s chlorem ve vodě za vzniku 1,1,1,2,3-pentachlorpropanu, zatímco 3,3,3-trichlorpropen reaguje významným způsobem za vzniku odpovídajících tetrachlorhydrinů, zejména 1,1,1,3-tetrachlorpropan-2-olu.

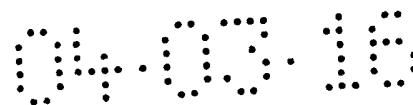
Jinými slovy, z 1,1,3-trichlorpropenu vzniká produkt komerčního zájmu, zatímco 3,3,3-trichlorpropen produkuje kyslíkatou nečistotu, kterou nelze z 1,1,1,2,3-pentachlorpropanu snadno odstranit. Jak je zřejmé z příkladů 1 a 2, způsoby podle vynálezu mohou být výhodně použity k získávání 1,1,3-trichlorpropenu za tvorby pouze stopových množství 3,3,3-trichlorpropenu.

PATENTOVÉ NÁROKY

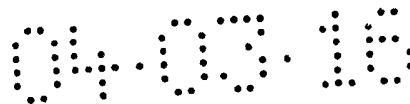
1. Způsob přípravy chlorovaného alkenu, vyznačující se tím, že se chlorovaný alkan uvádí v dehydrochlorační zóně do styku s katalyzátorem za vzniku kapalné reakční směsi zahrnující chlorovaný alkan a chlorovaný alken a chlorovaný alken se odebírá z reakční směsi, přičemž koncentrace chlorovaného alkenu v reakční směsi přítomné v dehydrochlorační zóně se reguluje tak, aby molární poměr chlorovaný alken : chlorovaný alkan byl od 1 : 99 do 50 : 50.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že molární poměr chlorovaný alken : chlorovaný alkan v reakční směsi je od 5 : 95 do 50 : 50.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že molární poměr chlorovaný alken : chlorovaný alkan v reakční směsi je od 5 : 95 do 30 : 70.
4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že chlorovaný alkan uváděný v dehydrochlorační zóně do styku s katalyzátorem má čistotu asi 98,5 % nebo vyšší.
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že chlorovaný alken se odebírá z reakční směsi kontinuálním způsobem.
6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že odebírání chlorovaného alkenu z reakční směsi se provádí destilací.
7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že chlorovaný alken se kondenzuje z plynné směsi zahrnující chlorovaný alken generovaný v dehydrochlorační zóně.
8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že destilace se provádí v destilačním zařízení propojeném tekutinou s dehydrochlorační zónou.



9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že destilační zařízení je spojeno s dehydrochlorační zónou.
10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, vyznačující se tím, že se z dehydrochlorační zóny odebírá kapalná reakční směs a podrobuje se destilaci s použitím zařízení vzdáleného od dehydrochlorační zóny.
11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 6 až 10, vyznačující se tím, že destilát zahrnuje plynnou kyselinu chlorovodíkovou jako nečistotu, která se z něho odstraňuje.
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 11, vyznačující se tím, že pracovní teplota v dehydrochlorační zóně je asi 70 °C až asi 250 °C.
13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 12, vyznačující se tím, že pracovní teplota v dehydrochlorační zóně je asi 120 °C až asi 170 °C.
14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 13, vyznačující se tím, že směs zahrnující chlorovaný alken, katalyzátor a výchozí chlorovaný alkan se uvádí do styku s vodným médiem v zóně vodného zpracování.
15. Způsob odstraňování kyslíkatých nečistot ze směsi zahrnující chlorovaný alken, kyslíkaté nečistoty a popřípadě katalyzátor a/nebo chlorovaný alkan, vyznačující se tím, že se směs uvede do styku s vodným médiem za vzniku dvoufázové směsi a z této dvoufázové směsi se odebírá organická fáze.
16. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že směs zahrnuje směs odebíranou z dehydrochlorační zóny při způsobu podle nároku 15.
17. Způsob podle kteréhokoli z nároků 13 až 16, vyznačující se tím, že pH směsi v zóně vodného zpracování po přidavku kyseliny je asi 4 nebo nižší.
18. Způsob podle kteréhokoli z nároků 13 až 17, vyznačující se tím, že směs se uvádí do styku s halogenalkanovým extrakčním činidlem.



19. Způsob podle kteréhokoli z nároků 13 až 18, vyznačující se tím, že v zóně vodného zpracování se vytvoří dvoufázová směs a z této dvoufázové směsi se odebírá organická fáze zahrnující chlorovaný alkan a chlorovaný alken.
20. Způsob podle nároku 19, vyznačující se tím, že z organické fáze se odebírá chlorovaný alken.
21. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 20, vyznačující se tím, že katalyzátor zahrnuje kovové železo, chlorid železnatý a/nebo chlorid železitý.
22. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 21, vyznačující se tím, že chlorovaný alken je 1,1,3-trichlorpropen.
23. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 22, vyznačující se tím, že chlorovaný alkan je 1,1,1,3-tetrachlorpropan.
24. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 23, vyznačující se tím, že všechny povrchy zařízení, ve kterém se způsob provádí, s nimiž přijde během použití tohoto zařízení do styku jakákoli směs zahrnující chlorovaný alken, mají obsah železa asi 20 % nebo méně, asi 10 % nebo méně nebo asi 5 % nebo méně a/nebo jsou zhotoveny z nekovových materiálů, například smaltu, skla, impregnovaného grafitu (například impregnovaného fenolickou pryskyřicí), karbidu křemíku a/nebo plastů, jako je polytetrafluorethylen, perfluoralkoxy a/nebo polyvinylidenfluorid.
25. Kompozice chlorovaného alkanu, připravitelná způsobem podle kteréhokoli z nároků 1 až 24.
26. Kompozice podle nároku 25, vyznačující se tím, že zahrnuje:
- asi 95 % nebo více, asi 97 % nebo více, asi 99 % nebo více, asi 99,2 % nebo více, asi 99,5 % nebo více nebo asi 99,7 % nebo více chlorovaného alkenu,
 - méně než asi 50 000 ppm, méně než asi 20 000 ppm, méně než asi 10 000 ppm, méně než asi 5000 ppm, méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně

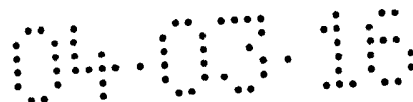


než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm výchozího chlorovaného alkanu,

- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných C_{5-6} alkanových nečistot,
- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných alkenových nečistot (tj. chlorovaných alkenů jiných než daná sloučenina),
- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 250 ppm nebo méně než asi 100 ppm kyslíkatých organických sloučenin,
- méně než asi 500 ppm, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně nebo asi 50 ppm nebo méně vody a/nebo
- méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm, méně než asi 100 ppm, méně než asi 50 ppm, méně než asi 20 ppm, méně než asi 10 ppm nebo méně než asi 5 ppm kovu.

27. Kompozice chlorovaného alkenu, vyznačující se tím, že zahrnuje:

- asi 95 % nebo více, asi 97 % nebo více, asi 99 % nebo více, asi 99,2 % nebo více, asi 99,5 % nebo více nebo asi 99,7 % nebo více chlorovaného alkenu,
- méně než asi 50 000 ppm, méně než asi 20 000 ppm, méně než asi 10 000 ppm, méně než asi 5000 ppm, méně než asi 2000 ppm, méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm výchozího chlorovaného alkanu,
- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných C_{5-6} alkanových nečistot,
- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm chlorovaných alkenových nečistot (tj. chlorovaných alkenů jiných než daná sloučenina),
- méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 250 ppm nebo méně než asi 100 ppm kyslíkatých organických sloučenin,
- méně než asi 500 ppm, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně nebo asi 50 ppm nebo méně vody a/nebo



- méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm, méně než asi 100 ppm, méně než asi 50 ppm, méně než asi 20 ppm, méně než asi 10 ppm nebo méně než asi 5 ppm kovu.

28. Kompozice podle nároku 25 až 27, vyznačující se tím, že chlorovaný alken je 1,1,3-trichlorpropen.

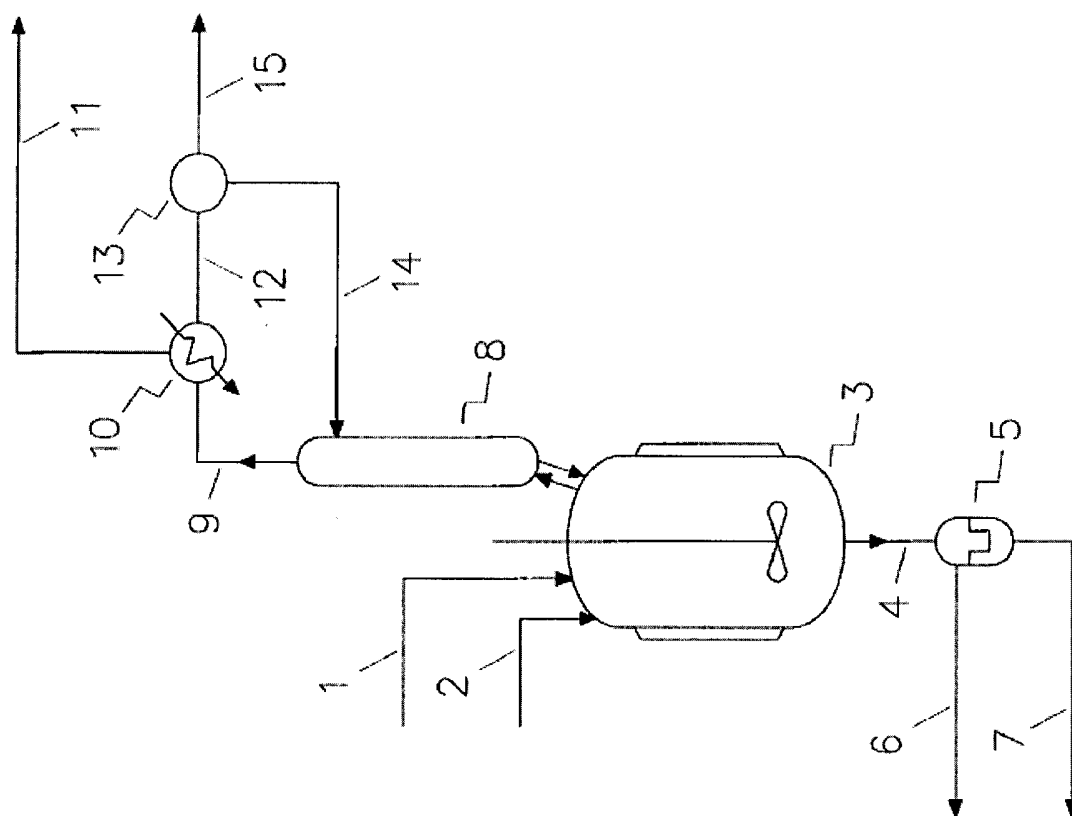
29. Kompozice podle nároku 28, vyznačující se tím, že zahrnuje méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm 3,3,3-trichlorpropenu.

30. Použití kompozice podle kteréhokoli z nároků 25 až 29 jako suroviny v syntéze halogenovaného alkenu nebo halogenovaného alkanu.

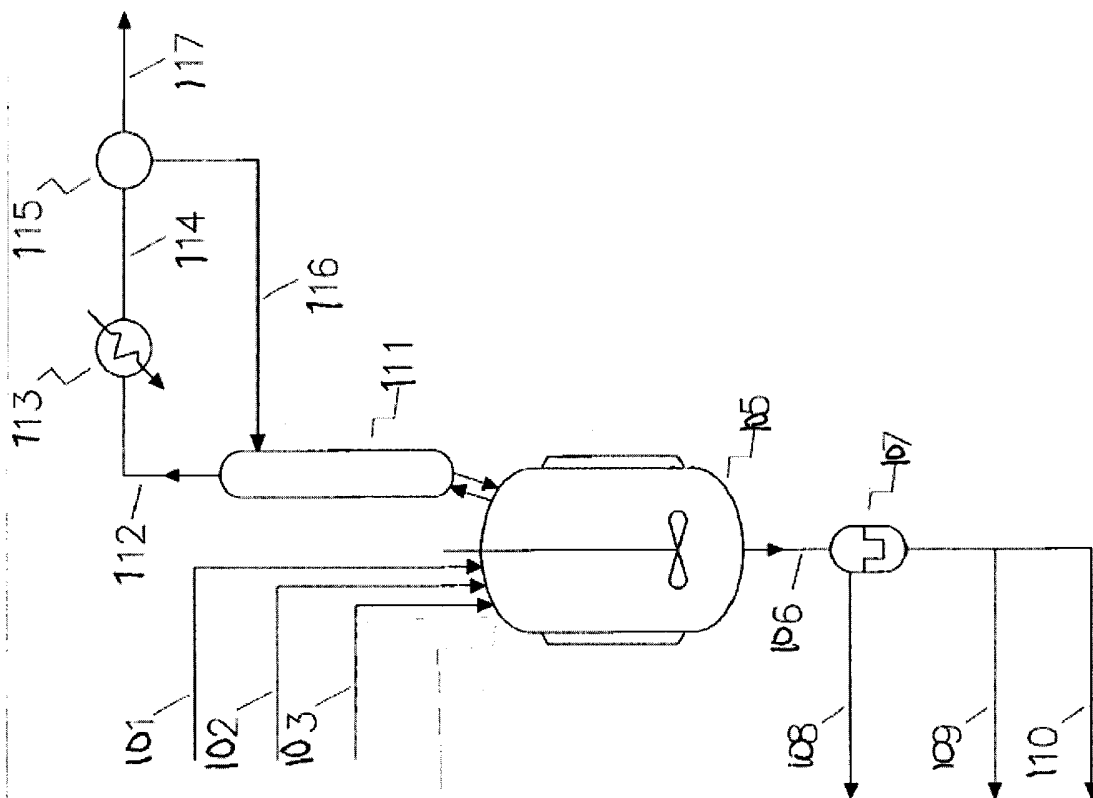
31. Použití podle nároku 30, kde halogenovaný alken nebo halogenovaný alkan je fluorovaný nebo chlorovaný alken nebo fluorovaný nebo chlorovaný alkan.

756

04.03.16
PV2016-178

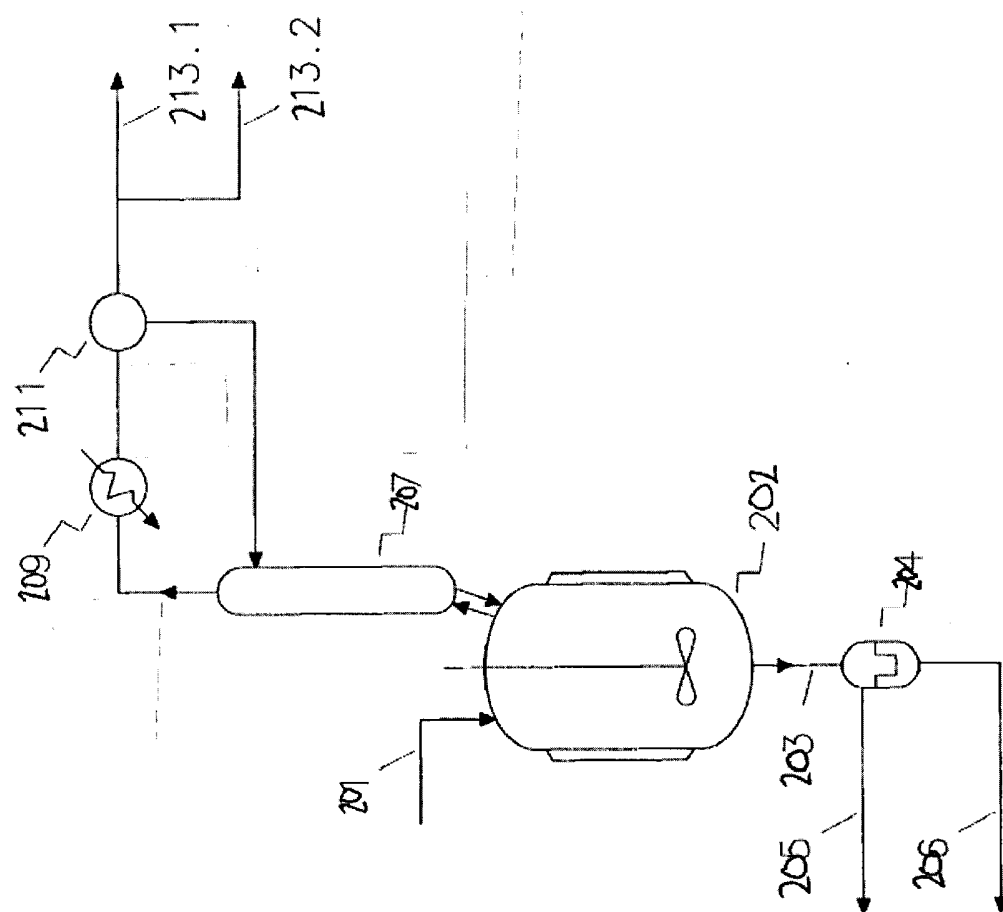


Obr. 1



Obr. 2

04.03.16



Obr. 3