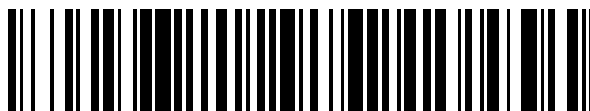


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 889 073**

51 Int. Cl.:

B01D 3/32 (2006.01)

C07C 17/383 (2006.01)

C07C 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2015 PCT/CZ2015/000122**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16058568**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2015 E 15791240 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.07.2021 EP 3207006**

54 Título: **Un proceso controlado y continuo para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano**

30 Prioridad:

16.10.2014 CZ 20140705

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

11.01.2022

73 Titular/es:

**SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU,
AKCIOVA SPOLECNOST (100.0%)
Revolucni 1930/86
400 32 Usti nad Labem, CZ**

72 Inventor/es:

**ONDRUS, ZDENEK;
KUBICEK, PAVEL;
FILAS, KAREL y
SLADEK, PETR**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 889 073 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

Un proceso controlado y continuo para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano

5 La presente invención se refiere a procesos para producir compuestos de alcano clorado de alta pureza, tales como 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,2,2,3-pentacloropropano, 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,1,2,3,3-hexacloropropano, 1,1,1,2,3,3,3-heptacloropropano, 1,1,1,2,2,3,3-heptacloropropano y 1,1,1,2,2,3,3,3-octacloropropano y 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano y también las composiciones que comprenden dichos compuestos.

10 Los haloalcanos son de utilidad en una gama de aplicaciones. Por ejemplo, los halocarbonos se usan ampliamente como refrigerantes, agentes de soplado y agentes espumantes. A lo largo de la segunda mitad del siglo XX, el uso de clorofluoroalcanos aumentó exponencialmente hasta la década de los 80, cuando se suscitaban problemas acerca de su impacto ambiental, específicamente con respecto al agotamiento de la capa de ozono.

15 Posteriormente, se han usado hidrocarburos fluorados tales como perfluorocarbonos e hidrofluorocarbonos en lugar de clorofluoroalcanos, aunque más recientemente, se han suscitado problemas ambientales acerca del uso de esta clase de compuestos y se ha promulgado legislación en la UE y en otros lugares para reducir su uso.

20 Están apareciendo y se han investigado nuevas clases de halocarbonos respetuosos con el medio ambiente y, en algunos casos, se han adoptado en numerosas aplicaciones, especialmente como refrigerantes en los campos de la automoción y doméstico. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233xf), 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234ze), 3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1243zf), y 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf), 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO-1225ye), 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233zd), 3,3,4,4,4-pentafluorobuteno (HFO-1345zf), 1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno (HFO-1336mzz), 3,3,4,4,5,5,5-heptafluoropenteno (HFO1447fz), 2,4,4,4-tetrafluorobut-1-eno (HFO1354mfy) y 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoropenteno (HFO-1438mzz)

30 Aunque estos compuestos son, hablando relativamente, químicamente no complejos, su síntesis a escala industrial hasta los niveles requeridos de pureza es un desafío. Muchas rutas de síntesis propuestas para dichos compuestos utilizan de forma creciente, como materiales de partida o intermedios, alcanos o alquenos clorados. Algunos ejemplos de dichos procesos se divulgan en los documentos WO20121098420 WO20131015068 y US2014/171698. La conversión de los materiales de partida de alcano o alqueno clorado a los compuestos diana fluorados se consigue normalmente usando fluoruro de hidrógeno y opcionalmente catalizadores de metales de transición, por ejemplo, catalizadores basados en cromo.

35 Un ejemplo de un proceso opcionalmente no catalítico para preparar fluoroalquenos se divulga en el documento WO20131074324.

40 El problema de la formación de impurezas durante las reacciones de hidrofluoración se considera en los documentos US2010/331583 y WO20131119919, donde se describe la necesidad de pureza de la materia prima parcialmente fluorada, y también en el documento US2014/235903 con respecto a las impurezas del reactor.

45 Se ha reconocido que cuando se obtiene la materia prima clorada a partir de un proceso multietapa, especialmente si dichas etapas están vinculadas y se ejecutan continuamente para conseguir volúmenes de producto industrialmente aceptables, entonces, la necesidad de evitar reacciones secundarias acumulativas procedentes de la generación de impurezas inaceptables en cada etapa de proceso es muy importante.

50 La pureza de los materiales de partida clorados tendrá un sustancial efecto sobre el éxito y la viabilidad del proceso (especialmente los procesos continuos) para preparar los productos fluorados deseables. La presencia de determinadas impurezas dará como resultado reacciones secundarias, minimizando el rendimiento del compuesto diana. La eliminación de estas impurezas mediante el uso de etapas de destilación es también un desafío. De manera adicional, la presencia de determinadas impurezas comprometerá la vida del catalizador, debido a, por ejemplo, actuar como venenos del catalizador.

55 Por consiguiente, existe la necesidad de alcanos clorados de alta pureza para usar en la síntesis de los compuestos fluorados anteriormente mencionados. Se han propuesto en la técnica varios procesos para producir compuestos clorados purificados.

60 Por ejemplo, el documento WO2013/086262 divulga un proceso para preparar 1,1,2,2,3-pentacloropropano a partir de metilacetileno gaseoso. Como se puede ver en los ejemplos de la presente solicitud, la síntesis a escala de laboratorio divulgada en dicho documento dio como resultado un producto que tenía alrededor de un 98,5 % de pureza, a pesar de someterse a etapas de proceso de purificación posteriores a la síntesis, específicamente la destilación.

65 En el documento WO2014/130445, se describe un proceso convencional en la página 2 de dicha publicación, cuya primera etapa implica la formación de 1,1,1,2,3-pentacloropropano a partir de 1,1,3-tricloropropeno. Sin embargo, no se reseña el perfil de pureza de este producto intermedio, ni se concede ninguna importancia al perfil de pureza de

dicho producto. En el Ejemplo 2 del documento WO2014/130445, se usa un material rico en 240db (1,1,1,2,3-pentacloropropano) que tiene un nivel de pureza del 96,5 al 98,5 %.

5 El documento WO2013/055894 divulga un proceso para producir tetracloropropenos, particularmente 1,1,2,3-tetracloropropeno e informa de que el producto obtenido a partir de los procesos divulgados en dicho documento tienen, ventajosamente, bajos niveles de impurezas que pueden ser problemáticos en procesos corriente abajo para producir fluorocarbonos. Se muestra una descripción de los diferentes tipos de impurezas que los autores del documento WO2013/055894 consideran problemáticas en los párrafos [0016] y [0017] de dicho documento

10 El documento US2012/157723 divulga un proceso para preparar alcanos clorados mediante un proceso en tres etapas. Parecen haberse preparado cloroalcanos aparentemente de alta pureza de acuerdo con el proceso divulgado en dicho documento. Sin embargo, los datos de pureza presentados en los ejemplos de dicha solicitud se proporcionan solo con precisión de un decimal.

15 Con respecto a la provisión de datos presentados de esta manera, es evidente que el equipo analítico usado para medir el perfil de impurezas de los productos obtenidos en los ejemplos del documento US2012/157723 era insensible; el aparato analítico convencional permite determinar niveles de hidrocarburos de 1 ppm (es decir, con precisión de cuatro decimales). Dado que el experto en la materia necesitaría conocer el perfil de impurezas de las materias primas de cloroalcano que se van a usar a escala industrial hasta el nivel de las ppm, los datos presentados en el documento
20 US2012/157723 no serían de ayuda.

El experto en la materia reconocería también que el proceso divulgado en el documento US2012/157723 proporciona 1,1,1,2,3-pentacloropropano, que tiene una selectividad relativamente baja; como puede verse, a partir del párrafo [0146] de dicho documento, la selectividad hacia el compuesto de interés fue del 95 %.

25 El documento WO2010/123148 describe la preparación de 1,1,1,2,3-pentacloropropano clorando 1,1,3-tricloropropeno, en el que la reacción se llevó a cabo hasta la finalización y el tricloropropeno se consumió completamente. Se consiguió una pureza del producto del 99,6 %.

30 La cloración del 1,1,3-tricloropropeno para obtener el 1,1,1,2,3-pentacloropropano se describe en el documento US2012/053374. La reacción de cloración se llevó a cabo hasta una conversión del 99,0 % y se declaró una pureza del 100 %. Sin embargo, se describe la presencia de productos de descomposición formados durante la destilación, 210 ppm y 40 ppm de los cuales están constituidas por el ácido. Un experto en la técnica apreciaría que la presencia de estos productos de descomposición en el compuesto final disminuiría su pureza al menos por debajo del 99,0 %.

35 Se divulgan procesos adicionales en los que los procesos se simplifican usando productos intermedios brutos en las etapas corriente abajo del documento WO2009/085862.

40 A pesar de estos avances, siguen apareciendo problemas debido al uso de compuestos clorados obtenidos a partir de los procesos descritos anteriormente. En particular, la presencia de impurezas, especialmente aquellas que no se separan con facilidad de los compuestos de interés (por ejemplo, como resultado de puntos de ebullición similares o superiores) o que reducen la eficacia o la vida útil de los catalizadores usados en los procesos corriente abajo puede ser problemática.

45 Para minimizar dichos inconvenientes, sigue habiendo demanda de compuestos de alcano clorado de muy alta pureza, y también de procesos eficaces, selectivos y fiables para preparar dichos compuestos, que permitan especialmente la fabricación industrial continua.

50 Por tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso continuo para producir alcanos clorados muy puros, específicamente 1,1,1,2,3-pentacloropropano, en los que un alqueno clorado, 1,1,3-tricloropropeno se pone en contacto con cloro en una zona de reacción primaria para producir una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,3-tricloropropeno, y extraer una parte de la mezcla de reacción a partir de la zona de reacción primaria, en donde la cantidad de cloro presente en la mezcla de reacción se controla de tal manera que no existe exceso molar de cloro presente en la mezcla de reacción y en donde la relación molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano: 1,1,3-tricloropropeno en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria no excede de 95:5, en donde la temperatura de funcionamiento en la zona de reacción primaria es de -10°C a 50°C, en donde la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria se somete a una etapa de conversión principal en una zona de reacción principal para producir un producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano, que se extrae de la zona de reacción principal y en donde se lleva a cabo una etapa de destilación y se extrae una corriente purificada de 1,1,1,2,3-pentacloropropano.
60

La relación molar de alcano clorado: alqueno clorado en la mezcla de reacción está controlada dentro de límites numéricamente definidos. Como los expertos en la técnica apreciarán, de la invención, la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria, y/o el material rico en alcano clorado extraído de la zona de reacción principal, comprende bajos niveles de productos de reacción en serie, es decir, compuestos que comprenden un número mayor de átomos de cloro y/o carbono que el producto de alcano clorado, por ejemplo en cantidades de menos del 5 %,
65

menos del 2 %, menos del 1 %, menos de aproximadamente un 0,5 %, menos del 0,2 %, menos del 0,1 %, menos del 0,05 % o menos del 0,02 %.

5 Se ha descubierto inesperadamente que mediante el cuidadoso control del nivel de alcano clorado en la mezcla de reacción formada en la zona de reacción primaria, se minimiza la producción de impurezas y/o se consigue una alta selectividad por el alcano clorado deseado. El nivel de alcano clorado en la mezcla de reacción se puede controlar mediante, por ejemplo, i) eliminando el alcano clorado (bien específicamente o bien extrayendo la mezcla de reacción) de la una o más zonas primarias, ii) controlando las condiciones de reacción en la zona de reacción primaria (por ejemplo, temperatura, exposición a la luz y/o presión), y/o iii) controlando la cantidad de alqueno clorado y/o de cloro presente en la zona de reacción primaria.

15 Por ejemplo, se puede controlar la cantidad de cloro presente en la mezcla de reacción de tal manera que no haya exceso molar de cloro presente en la mezcla de reacción en la zona de reacción primaria y/o la una o varias zonas de reacción principales. Cualquier condición que dé como resultado la formación del alcano clorado puede emplearse en la zona de reacción primaria. Sin embargo, en realizaciones de la invención, la temperatura de funcionamiento en la zona de reacción primaria se mantiene a un nivel relativamente bajo, de -30 °C a 75 °C. Se ha descubierto inesperadamente que el uso de dichas temperaturas en la zona de reacción primaria es ventajoso ya que da como resultado una reducción en la formación de isómeros del alcano clorado diana y de compuestos sobreclorados, proporcionando además el producto requerido de forma selectiva con un alto rendimiento. Para aumentar la tasa de reacción a estas temperaturas, se puede usar opcionalmente luz (visible y/o ultravioleta) para fomentar la adición de cloro a estas bajas temperaturas.

25 La temperatura de funcionamiento en la zona de reacción primaria se puede controlar por medio de control de la temperatura conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, camisas de calefacción/refrigeración, bucles de calefacción/refrigeración tanto internos como externos al reactor, intercambiadores de calor y similares. De manera adicional o alternativa, la temperatura se puede controlar controlando la temperatura del uno o varios materiales añadidos a la mezcla de reacción, por tanto, controlando la temperatura de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantiene en la zona de reacción primaria durante un tiempo y en condiciones suficientes para conseguir el nivel requerido de alcano clorado en la mezcla de reacción.

30 En realizaciones de la invención, la zona de reacción primaria puede exponerse a la luz, por ejemplo, luz visible y/o luz ultravioleta. La exposición de la mezcla de reacción a la luz fomenta la reacción cuando se hace funcionar a baja temperatura, lo que es ventajoso cuando debe evitarse el uso de temperaturas más altas.

35 Para disipar cualquier duda, en realizaciones de la invención, la etapa de conversión primaria se puede llevar a cabo en una pluralidad de zonas de reacción primarias (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más zonas de reacción primarias), que se pueden hacer funcionar a la misma o a diferentes presiones, temperaturas y/o condiciones de luz.

40 En realizaciones de la presente invención, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción primaria puede variar de 30 a 300 minutos, de 40 a 120 minutos o de 60 a 90 minutos.

45 Se han observado resultados óptimos cuando el nivel de alcano clorado en la mezcla de reacción presente en la zona de reacción primaria se mantiene a un nivel tal que la relación molar de alcano clorado: alqueno clorado en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria no excede de 50:50. En realizaciones de la invención, el nivel de alcano clorado presente en la mezcla de reacción en la zona primaria puede mantenerse a niveles más bajos, por ejemplo, de manera que la relación molar de alcano clorado: alqueno clorado en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria no excede de 75:25, 50:50, 40:60 o 30:70. De manera adicional o alternativa, el nivel de alcano clorado en la mezcla de reacción presente en la una o más zonas de reacción primarias se mantiene a un nivel tal que la relación molar de alcano clorado: alqueno clorado en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria es al menos de 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 30:70, 40:60 o 50:50.

50 La composición de la mezcla de reacción, que permite la determinación de la relación molar de alcano clorado: alqueno clorado, se puede determinar en cuanto sea posible tras extraer la mezcla de reacción de la zona de reacción primaria. Por ejemplo, se puede extraer una muestra de la mezcla de reacción en un punto adyacente o ligeramente corriente abajo de la salida de la zona de reacción primaria. En realizaciones de la invención, la salida puede estar localizada en el extremo superior de la zona de reacción primaria.

55 La mezcla de reacción que comprende el material de partida del alqueno clorado y el producto de alcano clorado se puede extraer de la zona de reacción primaria y/o de la zona de reacción principal de forma tanto continua como intermitente. El experto en la materia reconocerá que, en realizaciones donde se extrae la mezcla de reacción/producto rico en cloroalcano de la zona de reacción respectiva, dicho material puede retirarse de manera sustancialmente continua aunque la zona en cuestión en cuestión esté en condiciones de funcionamiento y, si su objetivo es establecer una reacción en estado estacionario (por ejemplo, una cloración), una vez que la mezcla de reacción de su interior ha alcanzado el estado estacionario requerido.

60 En realizaciones de la presente invención, la reacción llevada a cabo en la zona de reacción primaria está en fase

líquida, es decir, la mezcla de reacción presente en la anterior es predominante o totalmente líquida. La mezcla de reacción puede analizarse usando cualquier técnica conocida por los expertos en la técnica, por ejemplo, cromatografía.

5 El alqueno clorado empleado en los procesos de la presente invención puede alimentarse a la zona de reacción primaria usando cualquier técnica conocida por los expertos en la materia. El alqueno clorado puede ser un cloroalqueno C₂₋₆, por ejemplo, cloroetano, cloropropeno o clorobuteno, o un cloroalqueno C₃₋₆. El alqueno clorado específico que se emplea en los procesos de la presente invención es 1,1,3-tricloropropeno.

10 Otros ejemplos incluyen 1,1,2-tricloropropeno, 2,3,3-tricloropropeno, 1,1,4,4,4-pentaclorobuteno, 3,3,3-tricloropropeno, 1,2,3-tricloropropeno, 1,3-dicloropropeno, 2-cloropropeno, 1,1-dicloropropeno, 1,1,2,3-tetracloropropeno, 1,1,3,3-tetracloropropeno, 1,1,2,3,3-pentacloropropeno, 1,1,3,3,3-pentacloropropeno y 1,1,2,3,3,3-hexacloropropeno.

15 Se pueden emplear butenos, pentenos o hexenos clorados en los procesos de la presente invención para producir compuestos C₄₋₆ clorados que son de utilidad en la producción de compuestos fluorados que tienen bajo potencial de calentamiento global.

20 El alcano clorado usado como material de partida en los procesos de la presente invención tiene preferentemente un alto grado de pureza. En realizaciones de la invención, el alqueno clorado tiene un nivel de pureza del al menos 95 %, al menos 97 %, al menos el 99 % o al menos el 99,5 %.

25 De manera adicional o alternativa, el alqueno clorado puede incluir menos del 2 %, menos del 1 %, menos del 0,1 %, menos del 0,01 % o menos del 0,001 % en peso de impurezas del alqueno clorado y/o alcano clorado. Por ejemplo, cuando el material de partida del alqueno clorado es 1,1,3-tricloropropeno, el material de partida de 1,1,3-tricloropropeno puede comprender menos del 2 %, menos del 1 %, menos del 0,1 %, menos del 0,01 % o menos del 0,001 % en peso de impurezas de alqueno clorado tales como percloroetileno, tetracloroetileno, hexacloroetileno y/o impurezas de alcano clorado tales como 1,1,1,3-tetracloropropano.

30 Los procesos para producir alquenos clorados de alta pureza se divulgan en la solicitud de patente británica n.º 1418345.3 y en la solicitud de patente checa n.º PV 2012-706. Los productos de dichos procesos pueden comprender ventajosamente:

35 aproximadamente el 95 % o más, aproximadamente el 97 % o más, aproximadamente el 99 % o más, aproximadamente el 99,2 % o más, aproximadamente 99,5 % o más, o aproximadamente 99,7 % o más del alqueno clorado,

40 menos de aproximadamente 1000 ppm, menos de aproximadamente 500 ppm, menos de aproximadamente 200 ppm, o menos de aproximadamente 100 ppm de impurezas de alcano C₅₋₆ clorado,

45 menos de aproximadamente 1000 ppm, menos de aproximadamente 500 ppm, menos de aproximadamente 200 ppm, o menos de aproximadamente 100 ppm de impurezas de alqueno clorado (es decir, alquenos clorados diferentes del material de partida),

45 menos de aproximadamente 500 ppm, menos de aproximadamente 200 ppm, menos de aproximadamente 100 ppm, menos de aproximadamente 50 ppm, menos de aproximadamente 20 ppm, menos de aproximadamente 10 ppm o menos de aproximadamente 5 ppm de metal (por ejemplo, hierro),

50 menos de aproximadamente 1000 ppm, menos de aproximadamente 500 ppm, menos de aproximadamente 250 ppm, o menos de aproximadamente 100 ppm de compuestos orgánicos oxigenados, y/o

menos de aproximadamente 500 ppm, aproximadamente 250 ppm o menos, aproximadamente 100 ppm o menos o aproximadamente 50 ppm o menos de agua.

55 Para disipar cualquier duda, los límites de los metales reseñados anteriormente abarcan metales en forma elemental (por ejemplo, partículas metálicas) así como en forma iónica (por ejemplo, en forma de sal).

El material de alqueno clorado usado como material de partida en los procesos de la presente invención puede proporcionarse en una composición que tiene el perfil de impurezas que se ha reseñado anteriormente.

60 El alcano clorado producido en los procesos de la invención puede ser un cloroalcano C₂₋₆, por ejemplo, cloroetano, cloropropano o clorobutano, o un cloroalcano C₃₋₆. El alqueno clorado específico que se produce en los procesos de la invención es 1,1,1,2,3-pentacloropropano. Otros ejemplos incluyen 1,1,2,3-tetracloropropano, 1,1,2,2,3-pentacloropropano, 1,1,1,2,2-pentacloropropano, 1,1,1,2,4,4,4-heptaclorobutano, 1,1,1,2,3,3-hexacloropropano, 65 1,1,1,2,3,3,3-heptacloropropano, 1,1,1,2,2,3,3-heptacloropropano y 1,1,1,2,2,3,3,3-octacloropropano.

La alimentación de cloro y/o alqueno clorado en la una o varias zonas de reacción primarias y/o la una o varias zonas de reacción principales empleadas en los procesos de la presente invención puede ser continua o intermitente.

5 Se puede alimentar cloro a la una o varias zonas de reacción empleadas en los procesos de la presente invención en forma líquida y/o forma gaseosa, ya sea de manera continua o intermitente. Por ejemplo, la zona primaria de reacción se puede alimentar con una o más alimentaciones de cloro. De manera adicional o alternativa, la una o varias zonas de reacción corriente abajo de la zona de reacción primaria (por ejemplo, la zona de conversión principal) puede alimentarse con una o más alimentaciones de cloro. En realizaciones de la invención, la única zona de reacción que recibe cloro es la zona de reacción primaria.

10 Cuando la mezcla de reacción en la una o varias zonas de reacción es líquida, el cloro puede alimentarse a la una o varias zonas de reacción como gas y disolverse en la zona de reacción. En las realizaciones, el cloro se alimenta a la una o varias zonas de reacción mediante dispositivos de dispersión, por ejemplo, boquillas, placas porosas, tubos, eyectores, etc. El cloro, en realizaciones de la invención, puede alimentarse directamente dentro de la mezcla de reacción líquida. De manera adicional o alternativa, el cloro puede alimentarse dentro de las alimentaciones líquidas de otros reactivos corriente arriba de la una o varias zonas de reacción.

20 Se puede usar una agitación vigorosa adicional para asegurar una buena mezcla y/o disolución del cloro en la mezcla de reacción líquida.

25 El cloro usado como material de partida en los procesos de la presente invención es preferentemente muy puro. En realizaciones de la invención, el alimento de cloro empleado en la una o varias zonas de reacción en cualquier etapa de la presente invención tiene preferiblemente una pureza de al menos 95 %, al menos 97 %, al menos 99 %, al menos el 99,5 % o al menos el 99,9 %.

De manera adicional o alternativa, el cloro usado en los procesos de la presente invención puede comprender bromo o bromuro en una cantidad de 200 ppm o menos, 100 ppm o menos, 50 ppm o menos, 20 ppm o menos o 10 ppm o menos.

30 El uso de cloro gaseoso que comprende bajas cantidades de oxígeno (por ejemplo, 200 ppm o menos, 100 ppm o menos, 50 ppm o menos, 20 ppm o menos o 10 ppm o menos) también está previsto. Sin embargo, en realizaciones de la presente invención, el cloro de calidad menor (que incluye mayores niveles de oxígeno, por ejemplo, de 1000 ppm o mayor) puede emplearse de forma ventajosa sin que el producto final de los procesos de la presente invención comprendan niveles inaceptablemente altos de impurezas oxigenadas.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, se considera que en las realizaciones de la invención, la mezcla de reacción presente en la zona de reacción primaria será líquida. Sin embargo, se consideran realizaciones alternativas en las que la mezcla de reacción es gaseosa. En dichas realizaciones, la zona de reacción primaria puede hacerse funcionar a temperaturas de 150 °C a 200 °C. Se pueden emplear en dichas realizaciones reactores en fase gaseosa, por ejemplo, uno o más reactores tubulares de fase gaseosa.

40 La expresión 'muy puro' como se utilizan en el presente documento, significa una pureza del 95 % o superior, una pureza del 99,5 % o superior, una pureza del 99,7 %, una pureza del 99,8 % o superior, una pureza del 99,9 % o superior o una pureza del 99,95 % o superior. Salvo que se especifique otra cosa, los valores presentados en el presente documento como porcentajes son en peso.

45 Se puede conseguir la extracción de la mezcla de reacción de la zona de reacción primaria usando cualquier técnica conocida por los expertos en la materia. Normalmente, la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria comprenderá alqueno clorado sin reaccionar, cloro sin reaccionar y alcano clorado. Como alternativa, cuando se consigue el control de la formación de alcano clorado controlando (es decir, limitando) la cantidad de cloro alimentado a la zona de reacción primaria, la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria puede comprender niveles muy bajos de cloro, por ejemplo, 1 % o menos, 0,5 % o menos, 0,1 % o menos, 0,05 % o menos o 0,01 % o menos.

50 En realizaciones de la invención, cuando la mezcla de reacción que comprende alqueno clorado sin reaccionar se extrae de la zona de reacción primaria, se puede llevar a cabo una etapa de conversión principal en la que una proporción significativamente mayor, pero no la totalidad, del alqueno clorado sin reaccionar presente en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria se convierte en alcano clorado, produciendo por tanto un producto rico en alcano clorado, que se extrae a continuación de la zona de reacción principal. El producto rico en alcano clorado puede comprender material de partida de alqueno clorado sin reaccionar y producto de alcano clorado.

60 En dichas realizaciones, la mezcla de reacción puede adicionalmente comprender cloro. De manera adicional o alternativa, el cloro puede alimentarse a la zona de reacción principal para permitir que continúe la reacción de cloración.

65 El grado de conversión del alqueno clorado al alcano clorado se controla de tal manera que la relación molar de alcano

clorado: alqueno clorado presente en el producto rico en alcano clorado extraído de la zona de reacción principal no excede de 95:5, 93:7, 91:9, 90:10 u 87,5:12,5.

5 De manera adicional o alternativa, el grado de conversión del alqueno clorado al alcano clorado se controla de tal manera que la relación molar de alcano clorado: alqueno clorado presente en el producto rico en alcano clorado extraído de la zona de reacción principal es mayor de 70:30, 75:25, 80:20 u 85:15.

10 En determinadas realizaciones de la presente invención en las que se lleva a cabo una etapa de reacción principal, la relación molar de alcano clorado: alqueno clorado presente en el producto rico en alcano clorado extraído de la zona de reacción principal es mayor que el de la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria. En otras palabras, el grado de conversión del material de partida al producto es mayor para el producto extraído de la zona de reacción principal que para la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria.

15 En realizaciones de la invención en las que se emplea o produce un producto rico en alcano clorado, este puede tener las relaciones de alcano clorado: alqueno clorado reseñadas anteriormente.

20 Se ha descubierto inesperadamente que mediante el cuidadoso control del grado de conversión del alqueno clorado en la zona de reacción principal, se minimiza la producción de impurezas. El nivel de alcano clorado en la mezcla de reacción se puede controlar mediante, por ejemplo, i) eliminando el alcano clorado (bien específicamente o bien extrayendo el producto rico en alcano clorado) de la zona de reacción principal, ii) controlando las condiciones de reacción en la zona de reacción principal (por ejemplo, temperatura, exposición a la luz y/o presión), y/o iii) controlando la cantidad de alqueno clorado y/o de cloro presente en la zona de reacción principal.

25 En algunas realizaciones de la invención, en las que el grado de conversión del alqueno clorado al alcano clorado se controla (es decir, se limita) controlando la cantidad de cloro presente en la zona de reacción principal (por ejemplo, suministrado directamente a la misma y/o presente como componente de la mezcla de reacción), el contenido de cloro en el producto rico en alcano clorado obtenido puede ser muy bajo, por ejemplo, 1 % o menos, 0,5 % o menos, 0,1 % o menos, 0,05 % o menos o 0,01 % o menos.

30 Esta etapa de conversión principal tendrá lugar normalmente en una o más zonas de reacción principales corriente abajo de la zona de reacción primaria. Se puede emplear cualquier número de zonas de reacción principales en los procesos de la presente invención, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más zonas de reacción principales.

35 Se puede emplear cualesquiera condiciones que den como resultado la conversión de alqueno clorado en alcano clorado en la etapa de conversión principal. En realizaciones de la invención, la etapa de conversión principal puede comprender una etapa de conversión a temperatura reducida. Cuando se lleva cabo dicha etapa, la reducción de la temperatura de la mezcla de reacción extraída se consigue preferentemente alimentando la mezcla de reacción a una zona de reacción principal que se hace funcionar a una temperatura reducida (por ejemplo -30 a 30 °C, -25 a 10 °C, o más preferentemente de -20 a -10 °C) y extrayendo un producto rico en alcano clorado de la zona de conversión principal.

45 Se ha descubierto inesperadamente que mantener, a baja temperatura, la mezcla de reacción que comprende alqueno clorado, cloro y alcano clorado, da como resultado la conversión del alqueno clorado a alcano clorado minimizando a la vez la producción de impurezas indeseadas, mejorando la selectividad y/o el rendimiento.

50 Por tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la invención, se proporciona un proceso continuo para producir alcanos clorados muy puros que comprende una etapa de conversión a temperatura reducida en la que una mezcla de reacción que comprende alqueno clorado y alcano clorado se alimenta a una zona de reacción principal, que funciona a una temperatura de -30 °C a 30 °C, -25 °C a 10 °C o más preferentemente de 20 °C a -10 °C, y extrayendo un producto rico en alcano clorado de la zona de reacción principal.

Para ciertas realizaciones, la exposición de la mezcla de reacción en la zona de reacción principal a la luz (por ejemplo, luz ultravioleta) es útil para llevar a cabo la reacción satisfactoriamente a bajas temperaturas.

55 En aspectos de la invención, la relación de alcano clorado: alqueno clorado presente en la mezcla de reacción alimentada a la zona de reacción principal puede ser 70:30 o menos, 60:40 o menos, 50:50 o menos, 40:60 o menos o 30:70 o menos y/o 5:95 o más, 10:90 o más, 20:80 o más o 40:60 o más.

60 En realizaciones de la invención, la temperatura de funcionamiento de la zona de reacción principal puede conseguirse en una única acción de refrigeración, o una serie de acciones de refrigeración en las que la una o varias zonas de reacción principales se hacen funcionar a temperaturas sucesivamente más bajas. Se puede conseguir hacer funcionar la una o varias zonas de reacción principales a temperatura reducida usando cualquier técnica conocida por los expertos en la materia.

65 La etapa de conversión a temperatura reducida tiene lugar preferentemente en una o más zonas de reacción principales corriente abajo de la zona de reacción primaria. Por ejemplo, cuando la etapa de conversión a temperatura

reducida una única acción de refrigeración, se puede producir en una única zona de reacción principal. Cuando la etapa de conversión a temperatura reducida requiere una serie de acciones de refrigeración, estas se pueden conseguir en una única zona de reacción principal o en una pluralidad de zonas de reacción principales.

5 En realizaciones de la presente invención, la mezcla de reacción se mantiene en la zona de reacción principal durante un tiempo y en condiciones suficientes para conseguir el nivel requerido de alcanos clorados en la mezcla de reacción.

La una o varias zonas de reacción principales se pueden hacer funcionar a presión subatmosférica, atmosférica o superatmosférica.

10 De manera adicional o alternativa, la una o varias zonas de reacción primarias o principales se pueden exponer a la luz, por ejemplo, luz visible y/o luz ultravioleta.

15 En realizaciones de la presente invención, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en la zona de reacción principal puede variar de 30 a 300 minutos, de 40 a 120 minutos o de 60 a aproximadamente 90 minutos.

En realizaciones de la presente invención, la reacción llevada a cabo en la zona de reacción principal está en fase líquida, es decir, la mezcla de reacción presente en la anterior es predominante o totalmente líquida.

20 En realizaciones de la invención, la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria se somete directamente a la etapa de conversión principal. En realizaciones alternativas, la mezcla de reacción extraída se somete a una o más etapas de tratamiento antes de someterse a la etapa de conversión principal.

25 En realizaciones de la invención, para alcanzar el nivel deseado de alcanos clorados en el producto rico en alcanos clorados, la etapa de conversión principal puede implicar calentar el producto rico en alcanos clorados a temperaturas elevadas, por ejemplo, a 20 °C o más, 30 °C o más, 40 °C o más, 50 °C o más o 60 °C o más.

30 Calentar el producto rico en alcanos clorados de esta manera se puede conseguir en una única etapa de calefacción. Como alternativa, el producto rico en alcanos clorados se puede someter a una serie de etapas de calefacción a temperaturas sucesivamente superiores.

35 Tal como se ha mencionado anteriormente, se pueden hacer funcionar zonas de reacción diferentes a diferentes temperaturas, presiones y/o a la exposición de diferentes tipos y/o intensidades de luz. Por ejemplo, la mezcla de reacción extraída de la una o varias zonas de reacción primarias podrían pasarse a una zona de reacción principal en la que se lleva a cabo una etapa de conversión a temperatura reducida. El producto rico en alcanos clorados obtenido puede pasarse a continuación a una segunda zona de reacción principal corriente abajo de la primera zona de reacción principal en la que se lleva a cabo una etapa de tratamiento térmico o una etapa de exposición a UV, para convertir el volumen del alqueno clorado sin reaccionar restante presente en el producto de alcanos clorados. Como alternativa, la etapa de conversión a temperatura reducida y las etapas de tratamiento térmico y/o exposición a UV tendrían lugar en la zona de reacción principal.

45 Por tanto, en realizaciones de la invención, se puede emplear una pluralidad de zonas de reacción principales en secuencia. Para facilitar la comprensión, estas pueden caracterizarse como zonas de reacción principales corriente abajo y zonas de reacción principales corriente arriba, estando las zonas de reacción principales corriente arriba en dirección corriente arriba de las zonas de reacción principales corriente abajo cuando dichas zonas se hacen funcionar en secuencia.

50 En dichas realizaciones, puede haber cualquier número de zonas de reacción principales corriente arriba y/o zonas de reacción principales corriente abajo, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 o más zonas de reacción principales corriente arriba y/o zonas de reacción principales corriente abajo.

55 Cuando se emplean dichas disposiciones, el tratamiento térmico y/o la exposición a la luz (por ejemplo, luz ultravioleta) pueden llevarse a cabo en alguna o todas las zonas de reacción principales corriente arriba y/o corriente abajo. La intensidad de la exposición a la luz puede ser mayor en las zonas de reacción principales corriente abajo. De manera adicional o alternativa, la longitud de onda de la luz a la cual se expone la mezcla de reacción en las zonas de reacción principales corriente abajo puede ser inferior que la de las zonas de reacción principales corriente arriba.

60 En ciertas realizaciones de la invención, el tratamiento térmico y/o las etapas de exposición a la luz pueden llevarse a cabo solamente en las zonas de reacción principales corriente abajo.

Una ventaja de los procesos de la presente invención es que se obtienen los resultados deseados si las zonas de reacción primarias y/o principales se hacen funcionar en un proceso continuo o discontinuo. Los expertos en la materia entenderán las expresiones 'proceso continuo' y 'proceso discontinuo'.

65 En los procesos de la presente invención se pueden emplear cualquier tipo de reactor conocido de los expertos en la materia. Los ejemplos específicos de reactores que se pueden usar para proporcionar una o varias zonas de reacción

primaria y/o una o varias zonas de reacción principales son reactores en columna (por ejemplo, reactores gas-líquido en columna), reactores tubulares (por ejemplo, reactores tubulares en fase gaseosa), reactores de columna de burbujas, reactores de flujo pistón y reactores de tanque agitado, por ejemplo, reactores de tanque agitado continuos.

5 Los reactores usados en la presente invención pueden dividirse en diferentes zonas teniendo cada una diferentes modelos de flujo y/o diferentes temperaturas/presiones de funcionamiento. Por ejemplo, la etapa de conversión principal se puede llevar a cabo en un reactor que incluye una pluralidad de zonas de reacción principales. Dichas zonas pueden hacerse funcionar a diferentes temperaturas y/o presiones. Por ejemplo, en realizaciones donde la etapa de conversión principal es una etapa de conversión a temperatura reducida, las zonas de reacción principales se pueden hacer funcionar sucesivamente a temperaturas menores.

De manera adicional o alternativa, los reactores usados en los procesos de la presente invención pueden estar provistos de bucles de circulación externos. Los bucles de circulación externos pueden estar opcionalmente provistos de medios de refrigeración y/o calefacción.

15 Como los expertos en la técnica reconocerán, las zonas de reacción se pueden mantener a diferentes temperaturas usando elementos de refrigeración/calefacción tales como tubos refrigerantes, camisas refrigerantes, espirales de enfriamiento, intercambiadores de calor, ventiladores calefactores, camisas calefactoras o similares.

20 Algunas o todas las zonas de reacción primarias y/o principales usadas en los procesos de la presente invención pueden exponerse a luz visible (generada de forma natural o artificialmente), luz ultravioleta y/o se pueden hacer funcionar en la oscuridad.

Se puede alimentar cloro tanto en forma líquida, en solución, y/o en forma gaseosa a las una o varias zonas de reacción principales. El alqueno clorado también se puede alimentar, o como alternativa, a las una o varias zonas de reacción principales, si se requiere.

Los expertos en la materia reconocerán que, en determinadas realizaciones, las zonas de reacción utilizadas en cualquier etapa en los procesos de la presente invención pueden requerir medios de agitación, por ejemplo, agitadores, seguidores, medios de canalización del flujo o similares y queda incluido el uso de dichos medios en las zonas de reacción primarias y/o principales de los procesos de la presente invención. Las zonas de reacción primarias y/o principales pueden hacerse funcionar con diferentes tipos de flujo de la mezcla de reacción.

Las zonas de reacción primarias y/o principales empleadas en los procesos de la presente invención pueden localizarse en un único reactor o en múltiples reactores. Por tanto, por ejemplo, en realizaciones de la invención, todas las zonas de reacción primarias podrían ser zonas de reacción diferentes en un único reactor, por ejemplo, un reactor de líquido-gas en columna. Como alternativa, las zonas de reacción primarias podrían estar en diferentes reactores (por ejemplo, una serie de reactores de tanque agitado continuo) o incluso diferentes tipos de reactores (por ejemplo, una o más zonas de reacción primarias podrían estar en un reactor de tanque agitado continuo y la una o varias zonas de reacción primarias adicionales podrían estar en un reactor tubular).

Se ha descubierto inesperadamente que la formación de productos de degradación de alcanos clorados puede minimizarse si el aparato empleado para hacer funcionar los procesos de la presente invención (o al menos aquellas partes del mismo que pueden entrar en contacto con la mezcla de reacción y/o las corrientes del producto) no comprende determinados materiales.

Por tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para producir un alcano clorado muy puro a partir de un material de partida de alqueno clorado en donde el aparato para llevar a cabo el proceso se configura de tal manera que aquellas partes del aparato que entran en contacto con el producto de alcano clorado y/o el alqueno clorado, durante el uso del aparato, comprende menos de 20 %, 10 %, 5 %, 2 % o 1 % de hierro.

En dichas realizaciones de la presente invención, el aparato para llevar a cabo el proceso se configura de tal manera que aquellas partes del aparato que entran en contacto con el producto de alcano clorado y/o el alqueno clorado, se producen a partir de fluoropolímeros, fluorocloropolímeros, vidrio, esmalte, grafito impregnado de resina fenólica, carburo de silicio y/o grafito impregnado de fluoropolímero. Se puede usar una combinación de vidrio, PVDF, ETFE y Hastelloy, para conseguir una combinación de efectos, por ejemplo, para proporcionar las condiciones necesarias para que la luz visible o ultravioleta se proporcione a la mezcla de reacción asegurando también a la vez que se controlan otros problemas tales como la corrosión y la temperatura.

En realizaciones de la invención, la zona de reacción principal está en un reactor de flujo pistón. Una ventaja de usar un aparato de ese tipo es que el reactor se puede configurar para minimizar o evitar la mezcla de retroflujo.

Las etapas de proceso reseñadas anteriormente minimizan la formación de impurezas, especialmente aquellas impurezas que son difíciles de eliminar del producto de alcano clorado diana.

Para maximizar la pureza de la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria o el producto rico en alcano clorado obtenido de la zona de reacción principal, se pueden llevar a cabo etapas de purificación adicionales. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo una o más etapas de destilación. Se pueden llevar a cabo dichas etapas de destilación en condiciones de temperatura baja/presión reducida.

5 De manera adicional o alternativa, se pueden llevar a cabo una o más etapas de hidrólisis. En realizaciones en las que la mezcla de reacción/producto rico en alcano clorado (siendo normalmente cualquiera de una mezcla que comprende el alqueno clorado, el alcano clorado e impurezas que incluyen compuestos orgánicos oxigenados) se somete a una etapa de hidrólisis, esta implica normalmente poner en contacto la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria/producto rico en alcano clorado con un medio acuoso en una zona de hidrólisis. Los ejemplos de medios acuosos que se pueden emplear en la etapa de hidrólisis incluyen agua, vapor y soluciones acuosas de ácidos.

10 La hidrólisis se lleva a cabo en condiciones adecuadas para permitir que una o varias reacciones de hidrólisis, en su caso, procedan.

15 Es preferible el comportamiento de una etapa de hidrólisis ya que reduce el contenido de compuestos orgánicos oxigenados presentes en la mezcla de reacción/producto de alcano clorado. Los ejemplos de compuestos orgánicos oxigenados incluyen alcoholes clorados, cloruros de ácido clorados, ácidos clorados o cetonas cloradas.

20 En realizaciones de la invención en las que se lleva a cabo una etapa de hidrólisis, la mezcla de reacción/producto rico en alcano clorado sometida a dicha etapa puede tener un contenido de compuesto orgánico oxigenado de 500 ppm o menos, 200 ppm o menos, 100 ppm o menos, 50 ppm o menos o 10 ppm o menos.

25 Por tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para eliminar compuestos orgánicos oxigenados a partir de un producto rico en alcano clorado (obtenible de cualquier proceso corriente arriba) que comprende un alcano clorado, un alqueno clorado y compuestos orgánicos oxigenados, que comprende alimentar el producto rico en alcano clorado a una zona de tratamiento acuoso, poner en contacto el producto rico en alcano clorado con un medio acuoso para producir una mezcla y extraer i) una fase orgánica de dicha mezcla o ii) una corriente de alcano clorado de dicha mezcla, comprendiendo la fase orgánica/corriente de alcano clorado niveles reducidos de compuestos orgánicos oxigenados en comparación con el producto rico en alcano clorado alimentado a la zona de tratamiento acuoso.

30 En los procesos de la presente invención en que se lleva a cabo una etapa de hidrólisis, la mezcla de reacción/producto rico en alcano clorado alimentada a la zona de tratamiento acuoso puede tener un contenido de cloro bajo, por ejemplo, 0,8 % o menos, 0,5 % o menos, 0,1 % o menos, 0,05 % o menos o 0,01 % o menos. Para disipar cualquier duda, cuando se hace referencia en este contexto al cloro, este abarca el cloro libre, cloro sin reaccionar y cloro disuelto. No se tiene en cuenta el cloro unido a átomos diferentes del cloro.

35 En realizaciones de la invención, la zona de hidrólisis es un tanque de lavado. En dichas realizaciones, la mezcla de reacción/producto rico en alcano clorado puede lavarse con agua y/o vapor.

40 Una vez que la mezcla de reacción/producto rico en alcano clorado se ha puesto en contacto con el medio acuoso para formar una mezcla en la zona de hidrólisis, esta mezcla puede someterse a una o más etapas de tratamiento. Por ejemplo, componentes de la mezcla de reacción/producto rico en alcano clorado (por ejemplo, el producto de alcano clorado y/o el material de partida del alqueno clorado sin reaccionar) se pueden extraer de la mezcla formada en la zona de tratamiento acuoso, por ejemplo mediante destilación, preferentemente a presión reducida y/o temperatura baja. Dicha etapa se puede conseguir aunque la mezcla esté presente en la zona de tratamiento acuoso. De manera adicional o alternativa, la mezcla puede extraerse en primer lugar de la zona de tratamiento acuoso y someterse a la etapa de extracción lejos de esta zona.

45 De manera adicional o alternativa, en realizaciones de la invención, se puede formar una mezcla bifásica en la zona de tratamiento acuoso. En dichas realizaciones, se puede llevar a cabo una etapa de separación de fases en la que la fase orgánica comprende al menos el componente de alcano clorado de la mezcla de reacción/producto rico de alcano clorado separada de la fase residual acuosa. Esto se puede conseguir mediante la extracción secuencial de las fases a partir de la zona de tratamiento acuoso. Como alternativa, la mezcla bifásica podría extraerse de la zona de tratamiento acuoso y someterse a una etapa de separación de fases alejada de la zona de tratamiento acuoso para extraer la fase orgánica.

50 La fase orgánica puede, después de un filtrado opcional, someterse a continuación a destilación para obtener corrientes que comprenden producto de alcano clorado purificado y/o material de partida de alqueno clorado sin reaccionar. El material de partida de alqueno clorado se puede recircular a la una o varias zonas de reacción primarias y/o principales.

55 De manera adicional o alternativa, la fase orgánica se puede someter a etapas de hidrólisis adicionales como se ha reseñado anteriormente. Se pueden repetir las etapas de la hidrólisis si se requiere, por ejemplo, una, dos, tres o más veces.

5 En realizaciones de la invención, las mezclas que comprenden el alcano clorado de interés (por ejemplo, la mezcla de reacción obtenida de la zona de reacción primaria, el producto rico en alcano clorado obtenido de la zona de reacción principal, la mezcla formada en la zona de tratamiento acuoso y/o la fase orgánica extraída de la mezcla bifásica) se pueden someter a una etapa de destilación, llevada a cabo preferentemente a una temperatura de 100 °C o inferior, 90 °C o inferior u 80 °C o inferior.

10 Dicha etapa de destilación puede llevarse a cabo al vacío. Cuando se lleva a cabo la destilación al vacío, las condiciones de vacío se pueden seleccionar para que se pueda realizar la destilación a baja temperatura y/o para facilitar la extracción de alcanos clorados de peso molecular superior.

15 En realizaciones de la invención, cualquier etapa de destilación llevada a cabo en el proceso de la presente invención puede dar como resultado corrientes que comprenden al menos 50 %, al menos 80 %, al menos 90 %, al menos 95 %, al menos 97 %, al menos 98 %, al menos 99 %, al menos 99,5 %, al menos 99,7 %, al menos 99,8 %, o al menos 99,9 % de i) material de partida de alqueno clorado sin reaccionar y/o ii) producto de alcano clorado. Como se utiliza en el presente documento, el término 'corrientes' debe considerarse ampliamente para abarcar una composición obtenida de cualquier etapa de destilación, independientemente del aparato usado o de la forma de la composición obtenida.

20 En los procesos de la presente invención se puede emplear cualquier equipo de destilación conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, una disposición de calderín/columna de destilación. Sin embargo, se ha descubierto inesperadamente que se puede minimizar la formación de productos de degradación de alcano clorado si se evita que el aparato de destilación esté formado por determinados materiales.

25 Por tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para destilar un producto rico en alcano clorado (independientemente del proceso a partir del cual se obtuvo), en el que se emplea un aparato de destilación, estando el aparato de destilación exento de componentes que, durante el uso del aparato de destilación, entren en contacto con los fluidos del proceso (incluyendo el líquido o el destilado) y comprende 20 % o más, 10 % o más, 5 % o más, 2 % o más o 1 % o más de hierro.

30 En realizaciones de la invención en las que se llevan a cabo una o varias etapas de destilación, el aparato de destilación se puede configurar de manera que todos su componentes que, durante el uso del aparato de destilación, entren en contacto con el destilado o el fluido del proceso, se produzcan a partir de fluoropolímeros, fluorocloropolímeros, vidrio, esmalte, grafito impregnado de resina fenólica, carburo de silicio y/o grafito impregnado de fluoropolímero.

35 Cuando las etapas de destilación se realizan como parte de los procesos de la presente invención, las corrientes obtenidas en dichas etapas que comprenden el material de partida de alqueno clorado empleado en los procesos de la invención puede recircularse y alimentarse a la una o varias zonas de reacción primarias y/o principales.

40 Los procesos de la presente invención son particularmente ventajosos ya que permiten producir alquenos clorados muy puros utilizando técnicas y equipos sencillos y directos con los que están familiarizados los expertos en la técnica.

45 Como puede verse a partir de la divulgación proporcionada en el presente documento, los procesos inventivos de la presente invención pueden hacerse funcionar en un proceso integrado de un modo completamente continuo, opcionalmente junto con otros procesos. Las etapas de proceso de la presente invención pueden emplear compuestos de partida que se convierten en intermedios muy puros que se procesan adicionalmente a los compuestos clorados diana necesarios. Dichos compuestos tienen la pureza exigida para usarse como materias primas en un gama de procesos corriente abajo, por ejemplo, conversiones por hidrofluoración.

50 En realizaciones de la invención, los procesos de la invención se pueden usar para producir composiciones de alqueno clorado de alta pureza que comprenden:

- 55 • El producto de alcano clorado en cantidades de al menos 95 %, al menos aproximadamente 99,5 %, al menos 99,7 %, al menos 99,8 %, al menos 99,9 % o al menos 99,95 % de uno o más de las siguientes:
- Compuestos orgánicos oxigenados en cantidades de menos de 500 ppm, 250 ppm o menos, 100 ppm o menos, 50 ppm o menos o 10 ppm o menos,
- 60 • Isómeros del alcano clorado de interés en cantidades de menos de 500 ppm o menos, 250 ppm o menos o 100 ppm o menos,
- Impurezas de alcanos no isoméricos en cantidades de menos de 500 ppm, 250 ppm o menos o 100 ppm o menos,
- 65 • Alquenos clorados en cantidades de menos de 500 ppm, 250 ppm o menos, 100 ppm o menos o 50 ppm o menos,

- Agua en cantidades de menos de 500 ppm, 250 ppm o menos, 100 ppm o menos o 50 ppm o menos,
- Compuestos inorgánicos de cloro en cantidades de 100 ppm o menos, 50 ppm o menos, 20 ppm o menos, 10 ppm o menos,
- Compuestos orgánicos bromados en cantidades de 100 ppm o menos, 50 ppm o menos, 20 ppm o menos o 10 ppm o menos, y/o
- Hierro, en cantidades de menos de 500 ppm, menos de 200 ppm, menos de 100 ppm, menos de 50 ppm, menos de 20 ppm, menos de 10 ppm o menos de 5 ppm.

Para disipar cualquier duda, la expresión 'compuestos inorgánicos de cloro' abarca compuestos no orgánicos que contienen cloro, incluyendo (Cl₂), cloruro de hidrógeno y fosgeno.

En realizaciones de la presente invención, la composición puede comprender menos de 1000 ppm, menos de 500 ppm, menos de 200 ppm o menos de 100 ppm de compuestos orgánicos diferentes del alcano clorado de interés. De manera adicional o alternativa, la composición puede comprender en su conjunto menos del 0,5 %, menos del 0,3 %, menos del 0,1 % de compuestos orgánicos diferentes del alcano clorado de interés.

En realizaciones en las que el producto de alcano clorado es 1,1,1,2,3-pentacloropropano, se puede usar el proceso de la invención para producir una composición de alta pureza que comprende:

- 1,1,1,2,3-pentacloropropano que tiene una pureza de al menos 99,95 %.

En realizaciones de la presente invención en las que el producto de alcano clorado es 1,1,1,2,3-pentacloropropano, la composición puede comprender menos de 1000 ppm, menos de 500 ppm, menos de 200 ppm o menos de 100 ppm de compuestos orgánicos diferentes de 1,1,1,2,3-pentacloropropano. De manera adicional o alternativa, la composición puede comprender menos de 1000 ppm, menos de 500 ppm, menos de 200 ppm o menos de 100 ppm de 1,1,3,3-tetracloropropeno, 1,1,1,2,3,3-hexacloropropano, y/o 1,1,1,2,2,3-hexacloropropano.

Como se ha mencionado anteriormente, la técnica anterior no consigue divulgar ni enseñar procesos para producir alcanos clorados que tengan dicho alto grado de pureza y con alto rendimiento, con reacción selectiva. Por tanto, de acuerdo con aspectos adicionales de la presente invención, se proporcionan composiciones de alcanos clorados de alta pureza como se expone anteriormente.

De manera adicional, las composiciones que se han reseñado anteriormente tienen perfiles de impurezas que las hacen especialmente muy adecuadas para usar como materiales de partida en la síntesis de fluoroalcanos o fluoroalquenos y/o alquenos clorofluorados, o también alquenos clorados. Por tanto, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona el uso de composiciones de 1,1,1,2,3-pentacloropropano de alta pureza reseñadas en el presente documento como materias primas en la síntesis de los fluoroalcanos/fluoroalquenos y/o clorofluoroalquenos o cloroalquenos anteriormente identificados. En una realización de este aspecto de la presente invención, las composiciones se pueden usar para producir 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1234yf). En otra realización de este aspecto de la presente invención, se pueden usar las composiciones para producir 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HFO-1233xf). En otra realización más de este aspecto de la presente invención, se pueden usar las composiciones para producir 1,1,2,3-tetracloropropeno (HFO-1230xa).

Las zonas de reacción empleadas en cualquier etapa en los procesos de la presente invención se pueden hacer funcionar a diferentes presiones y/o temperaturas y/o tener flujos diferentes (por ejemplo, flujos de diferente intensidad/dirección) de la mezcla de reacción anterior.

Las zonas de reacción empleadas en cualquier etapa de los procesos de la presente invención pueden hacerse funcionar en secuencia (por ejemplo, cuando la mezcla de reacción se hace pasar desde una zona de reacción corriente arriba inicial hasta una zona de reacción corriente abajo terminal, opcionalmente mediante zonas de reacción intermedias) y/o en paralelo.

En realizaciones donde las zonas de reacción se hacen funcionar en secuencia a temperaturas y/o presiones diferentes, la temperatura y/o la presión en algunas o todas las zonas de reacción puede aumentar o disminuir sucesivamente.

Una, alguna o todas las zonas de reacción empleadas en los procesos de la presente invención pueden hacerse funcionar a presión subatmosférica, atmosférica o superatmosférica.

Para disipar cualquier duda, cuando se hace referencia a unidades de presión (kPa) es el valor absoluto el que se identifica. Cuando los valores se presentan como porcentajes, son porcentajes en peso salvo que se indique otra cosa.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 - Etapas de conversión primarias y etapas de conversión principales (conversión de 1,1,3-tricloropropeno a 1,1,1,2,3-pentacloropropano)

1	cloro gaseoso
2	reactor de columna de gas-líquido
3	bucle de circulación externo
4	refrigerante externo
5	bucle de circulación externo
6	corriente de alimentación de 1,1,3-tetracloropropeno
7	bucle de circulación externo
8	corriente rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano
9	refrigerante
10	corriente rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano (alimentado a la etapa de hidrólisis, Figura 2)
11	gas residual

5

Figura 2 - Etapa de hidrólisis

101	corriente de agua
102	corriente de alimentación rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano
103	tanque de lavado
104	salida del tanque de lavado
105	filtro
106	torta del filtro
107	corriente de producto rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano
108	corriente de aguas residuales

Figura 3 - Etapa de destilación

10

201	corriente de alimentación rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano (corriente de producto 107, Figura 2)
202	calderín para destilación
203	corriente de residuos de destilación
204	filtro
205	torta del filtro
206	corrientes pesadas
207	columna de destilación al vacío
208	corriente de destilado
209	condensador
210	línea intermedia
211	divisor de líquidos
212	corriente de reflujo
213.1	corriente de 1,1,3-tricloropropeno
213.2	corriente de 1,1,1,3-tetracloropropano
213.3	corriente de 1,1,1,2,3-pentacloropropano purificado

Ejemplos

Abreviaturas empleadas:

15

TCPe = 1,1,3-tricloropropeno
 PCPa = 1,1,1,2,3-pentacloropropano
 HCE = hexacloroetano
 DCPC = cloruro de dicloropropanoilo

20

La presente invención se ilustra ahora adicionalmente en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1 - Producción continua de 1,1,1,2,3-pentacloropropano

25

Se proporciona como Figura 1 un diagrama esquemático usado para llevar a cabo la etapa de conversión primaria y la etapa de conversión principal de la presente invención. Una corriente líquida de 1,1,3-tricloropropeno se alimenta mediante la línea 6 a un bucle de circulación externo 3, 5, 7 conectado a un reactor 2 de columna gas-líquido. Se alimenta cloro gaseoso al reactor 2 mediante la línea 1. El reactor 2 incluye una única zona de reacción primaria, concretamente el bucle de circulación 3, 5, 7 y la parte inferior del reactor 2. El bucle de circulación 3, 5, 7 está provisto de un refrigerante externo 4 para controlar la temperatura de la mezcla de reacción. La mezcla de 1,1,3-tricloropropeno

30

y cloro se consigue dentro de la zona de reacción primaria. La etapa de conversión primaria podría igualmente llevarse a cabo en uno o más tipos de reactores diferentes, tales como uno o varios reactores de tanque agitado continuo.

5 La temperatura de funcionamiento dentro de la zona de reacción primaria es de 0 °C a 20 °C. Se ha descubierto que hacer funcionar el reacción dentro de este intervalo minimiza la formación de isómeros de pentacloropropano, que son difíciles de separar del producto diana, 1,1,1,2,3-pentacloropropano. Con el mezclado de la mezcla de reacción y las temperaturas suaves, pero controlando también la proporción de 1,1,1,2,3-pentacloropropano presente en la mezcla de reacción, se descubrió que se minimizan las reacciones en serie de 1,1,3-tricloropropeno y la formación de 1,1,1,3,3-pentacloropropano (que es difícil de separar del 1,1,1,2,3-pentacloropropano). Para aumentar la velocidad de reacción a bajas temperaturas, la mezcla de reacción se expone a luz visible.

15 La mezcla de reacción se hace pasar a continuación a través del reactor 2 para la etapa de conversión principal, que se lleva a cabo como una etapa de conversión a temperatura reducida. La refrigeración de la mezcla de reacción se consigue usando tubos de refrigeración, y la mezcla de reacción se hace pasar a través de una serie de zonas de reacción principales corriente arriba y corriente abajo (no se muestran), dando como resultado una cloración zonal del 1,1,3-tricloropropeno. Para impulsar la reacción hacia la finalización, la mezcla de reacción en zona de reacción principal corriente abajo está expuesta a luz ultravioleta. Ventajosamente, esto utiliza completamente el material de partida de cloro de manera que la mezcla de reacción obtenida que se extrae de la zona de reacción principal más corriente abajo tiene niveles muy bajos de cloro disuelto.

20 Se ha descubierto que cuando se hacen funcionar las zonas de reacción principales a dichas temperaturas se minimizan las reacciones en serie de 1,1,3-tricloropropeno, lo que da como resultado la formación de impurezas indeseadas y problemáticas, tales como hexacloropropano.

25 Una corriente rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano se extrae del reactor 2 mediante la línea 8. El gas residual se extrae del reactor 2 mediante la línea 11. La corriente rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano se somete a enfriamiento utilizando un enfriador 9 de producto y se hace pasar mediante la línea 10 a una etapa de hidrólisis. Un diagrama esquemático que ilustra el equipo usado para llevar a cabo esta etapa se presenta como Figura 2.

30 En este equipo, la corriente rica en 1,1,1,2,3-pentacloropropano se alimenta al tanque de lavado 103 mediante la línea 102. Se alimenta agua al tanque de lavado mediante la línea 101 para formar una mezcla bifásica. La fase orgánica (que contiene el producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano) puede separarse fácilmente de la fase acuosa mediante la eliminación secuencial de dichas fases a través de la línea 104. Las fases extraídas se filtran 105, eliminándose la torta del filtro 106. El producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano se alimenta a continuación a través de la línea 107 al procesamiento adicional a la vez que se elimina el agua residual a través de la línea 108.

40 La etapa de hidrólisis es especialmente eficaz para eliminar compuestos orgánicos oxigenados, tales como cloruro de propionilo clorado y sus correspondientes ácidos y alcoholes, que se pueden formar durante los procesos de la presente invención. Aunque la formación de dichos compuestos se puede evitar excluyendo la presencia de oxígeno de las etapas corriente arriba de la síntesis, hacerlo aumenta los costes de producción. Por tanto, la etapa de hidrólisis ayuda a la eliminación económica y directa de dichos problemas de impurezas de otro modo problemáticos (debido a la dificultad de eliminarlos, por ejemplo, mediante destilación).

45 Para maximizar la pureza del 1,1,1,2,3-pentacloropropano obtenido, se llevó a cabo una etapa de destilación al vacío, usando el aparato que se muestra en la Figura 3, concretamente un calderín para destilación 202 y una columna de destilación al vacío 207. Ventajosamente, los componentes del aparato de destilación que entran en contacto con el líquido y el destilado del proceso se forman a partir de materiales no metálicos que evitan la formación de productos de degradación del 1,1,1,2,3-pentacloropropano.

50 La columna de destilación al vacío 207 está provista de una extracción para una corriente líquida lateral que se puede usar para evitar la contaminación de la corriente de producto con compuestos de peso molecular ligero que se pueden formar en el calderín.

55 El producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano procedente del aparato que se muestra en la Figura 2 se alimenta al calderín 202 mediante la línea 201. Se extrae un residuo del calderín para destilación 202 mediante la línea 203, sometido a filtrado usando un filtro 204. La torta del filtro se extrae del sistema 205 y la corriente de compuestos pesados se extrae a través de la línea 206 y se somete a procesamiento adicional.

60 El destilado de la columna de destilación 201 se toma mediante la línea 208, se alimenta a través de un condensador 209, la línea intermedia 210 y el divisor 211 de líquido para producir las corrientes de i) 1,1,3-tricloropropeno a través de la línea 213.1 que se recircula a la zona de reacción primaria, ii) 1,1,1,3-tetracloropropano a través de la línea 213.2 y 1,1,1,2,3-pentacloropropano purificado a través de la línea 213.3. Una corriente de reflujo 212 procedente del divisor 211 se retroalimenta a la columna de destilación al vacío 207.

65 Usando el aparato y las condiciones de proceso reseñadas anteriormente, 3062 kg de 1,1,3-tricloropropeno (113TCPe, con una pureza del 97,577 %) se procesaron de forma continua con una carga horaria promedio de 44,9 kg/h para

producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano (11123PCPa). Los parámetros básicos del proceso son los siguientes:

Parámetros básicos	
Tiempo de residencia global medio en el reactor (min)	375
Intervalo de temperatura del reactor (°C)	1-30
Presión del reactor (kPa)	101
Reacción de conversión global del 113TCPe (%)	91,3
Rendimiento de la reacción global de 11123PCPa (moles de TCPe/moles de TeCPa convertidos, en %)	97,9
Rendimiento global del 11123PCPa incluyendo todas la etapas de proceso descritas en el Ejemplo 1	97,4

- 5 Se presenta en la siguiente tabla el perfil de impurezas totales del producto purificado obtenido en la línea 213.3 en la Figura 3 de la realización anteriormente descrita:

Compuesto	(% en peso)
Fosgeno	ND
1,1,3-Tricloroprop-1-eno	0,007
Cloruro de 2,3-dicloropropanoilo	ND
1,2,3-Tricloropropano	ND
2,3,3,3-Tetracloroprop-1-eno	0,001
1,1,3,3-Tetracloroprop-1-eno	0,003
1,1,1,3-Tetracloropropano	0,002
1,1,2,3-Tetracloroprop-1-eno	0,003
1,1,3,3,3-Pentacloroprop-1-eno	0,001
1,1,1,3,3-Pentacloropropano	0,004
hexacloroetano	ND
Ácido 2,3-dicloropropanoico	ND
1,1,1,2,3-Pentacloropropano	99,967
1,1,2,2,3-Pentacloropropano	0,001
1,1,1,3-Tetracloropropan-2-ol	0,001
1-Bromo-1,1,2,3-tetracloropropano	ND
2-Bromo-1,1,1,3-tetracloropropano	ND
1,1,1,3,3,3-Hexacloropropano	ND
1,1,1,2,3,3-Hexacloropropano	0,002
1,1,1,2,2,3-Hexacloropropano	0,001
1,2-Dibromo-1,1,3-tricloropropano	ND
HCl como Cl-	ND
H ₂ O	0,005
ND significa por debajo de 0,001 % en peso.	

EJEMPLO 2 - COMPOSICIÓN ULTRAPURA DE 1,1,1,2,3-PENTACLOROPROPANO (PCPA)

- 10 Se repitió cuatro veces el proceso del Ejemplo 1 y se obtuvieron muestras de 1,1,1,2,3-pentacloropropano tras la destilación usando el aparato ilustrado en la Figura 3. La destilación se realizó a una presión de alrededor de 15 mBar y a una temperatura máxima del calderín de 105 °C. Como se puede ver en la siguiente tabla, el proceso de la presente invención permite obtener PCPA muy puro, incluyendo niveles muy bajos de impurezas, particularmente de 1,1,2,2,3-pentacloropropano, que es muy difícil de separar del 1,1,1,2,3-pentacloropropano usando destilación. Señalar que las
- 15 cifras de esta tabla se proporcionan como porcentajes en peso de la composición.

Compuesto	Número del ensayo			
	2-1	2-2	2-3	2-4
Fosgeno	ND	ND	ND	ND
1,1,3-Tricloroprop-1-eno	0,0014	0,0012	0,0006	0,0014
Cloruro de 2,3-dicloropropanoilo	ND	ND	ND	ND
1,2,3-Tricloropropano	ND	ND	ND	ND
2,3,3,3-Tetracloroprop-1-eno	0,0005	0,0002	<0,0001	0,0002
1,1,3,3-Tetracloroprop-1-eno	0,0017	0,0021	0,0008	0,0015
1,1,1,3-Tetracloropropano	0,0023	0,0013	0,0007	0,0013
1,1,2,3-Tetracloroprop-1-eno	0,0018	0,0021	0,0008	0,0011
1,1,3,3,3-Pentacloroprop-1-eno	ND	ND	ND	ND
1,1,1,3,3-Pentacloropropano	0,002	0,0022	0,0009	0,0016
hexacloroetano	ND	ND	ND	<0,0001
Ácido 2,3-diaminopropiónico	ND	ND	ND	ND

(continuación)

Compuesto	Número del ensayo			
	2-1	2-2	2-3	2-4
1,1,1,2,3-Pentacloropropano	99,984	99,985	99,993	99,989
1,1,2,2,3-Pentacloropropano	0,0006	0,0009	0,0008	0,0009
1,1,1,3-Tetracloropropan-2-ol	0,001	0,0008	0,0006	0,0005
1-Bromo-1,1,2,3-tetracloropropano	ND	ND	ND	ND
2-Bromo-1,1,1,3-tetracloropropano	ND	ND	ND	ND
1,1,1,3,3,3-Hexacloropropano	ND	ND	ND	ND
1,1,1,2,3,3-Hexacloropropano	0,0006	0,0004	ND	0,0005
1,1,1,2,2,3-Hexacloropropano	ND	0,0003	ND	ND
1,2-Dibromo-1,1,3-tricloropropano	ND	ND	ND	ND
Humedad (mg/kg)	44	23	NP	NP
Hierro (mg/kg)	<0,05	0,05	NP	NP
HCl como Cloruros (mg/kg)	0,51	0,53	NP	NP

ND=por debajo de 1 ppm, NP= no realizado

EJEMPLO 3 - EFECTO DEL TRATAMIENTO ACUOSO

- 5 Se obtuvieron composiciones de 1,1,1,2,3-pentacloropropano en bruto usando el aparato representado gráficamente en la Figura 1 y descrito en el Ejemplo 1 anterior, por ejemplo, las composiciones se obtuvieron a través de la línea 10 de la Figura 1. Una corriente (Ensayo 3-1) no se sometió a etapa de hidrólisis, mientras que la otra sí (Ensayo 3-2) usando el aparato mostrado en la Figura 2 y descrito en el Ejemplo 1 anterior. Las composiciones en bruto resultantes se sometieron seguidamente a destilación. La pureza y el contenido de compuestos oxigenados de las muestras, antes y después de la destilación, se muestran en la siguiente tabla:

Número del ensayo	3-1	3-2
Antes de la destilación		
1,1,1,2,3-Pentacloropropano	89,038	91,402
Suma de compuestos oxigenados como cloruros de propanoilo y sus ácidos	0,006	0,001
Después de la destilación		
1,1,1,2,3-Pentacloropropano	99,948	99,930
Suma de compuestos oxigenados como cloruros de propanoilo y sus ácidos	0,006	< 0,001

Tal como resulta evidente, la etapa de lavado se puede emplear satisfactoriamente para minimizar el contenido de impurezas orgánicas oxigenadas en las composiciones ricas en alcanos clorados de interés.

EJEMPLO 4 - INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MOLAR DE ALQUENO CLORADO: ALCANO CLORADO SOBRE LA FORMACIÓN DE IMPUREZAS

Se configuró un reactor de funcionamiento discontinuo consistente en un matraz de vidrio de cuatro bocas provisto de agitador, termómetro, retroenfriador, boca de alimentación y descarga y baño de enfriamiento. La materia prima consistió en percloroetileno que comprendía 1,1,3-tricloropropeno e impurezas oxigenadas en las cantidades observadas en suministros de fuentes comerciales.

Se formaron cantidades poco importantes de HCl gaseoso y este, junto con las trazas de cloro, se enfriaron mediante un retroenfriador/condensador y a continuación se absorbieron en un depurador de sosa cáustica. Se introdujo el cloro en la mezcla de reacción líquida mediante un tubo de inmersión en diversas cantidades durante un periodo de 90 minutos. La temperatura de la reacción se mantuvo de 26 a 31 °C. La presión era la atmosférica. El cloro se consumió totalmente durante la reacción. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción que se analizaron mediante CG y en la siguiente tabla se muestran los resultados de este análisis:

Ensayo n.º	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
cloro dosificado (% de moles de estequiometría)	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
Relación TCPe:PCPa en la mezcla de reacción (% de mol)	90:10	72:28	53:47	33:67	14:86
HCE (% en p)	0,015	0,025	0,040	0,064	0,099
DCPC (% en p)	0,089	0,067	0,172	0,228	0,322
Otros compuestos oxigenados (% en p)		0,009	0,017	0,030	0,058

Como puede verse, aumentar la conversión del material de partida de alqueno clorado respecto del producto de alcano clorado de interés da como resultado un aumento en la formación de impurezas en la mezcla de reacción. Estos resultados desfavorables surgen cuando la conversión del material de partida al producto se acerca a la conversión total.

EJEMPLO 5 - INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MOLAR DE ALQUENO CLORADO: ALCANO CLORADO SOBRE LA SELECTIVIDAD ISOMÉRICA

Este ejemplo se llevó a cabo como se ha descrito en el Ejemplo 4 anterior. 1,1,3-Tricloropropeno (pureza del 94,6 % que contenía 5% de 1,1,1,3-Tetracloropropano como impureza) se usó como materia prima.

Se llevaron a cabo 4 ensayos a una temperatura de reacción diferente. Las muestras de la mezcla de reacción se tomaron al 80 %, 90%, 95% y 100% de la cantidad estequiométrica de cloro dosificada (basado en 113TCPe de la materia prima) y a continuación se analizaron mediante cromatografía de gases. En la siguiente tabla se muestran los resultados de este análisis:

Cloro dosificado (% en moles de 113TCPe en la materia prima)		80 %	90 %	95 %	100 %
Ensayo n.º	Temp. de reacción.	contenido de 11133PCPa en la mezcla de reacción en %			
5-1	6 °C	0,028	0,040	0,053	0,075
5-2	25 °C	0,040	0,055	0,071	0,099
5-3	45 °C	0,049	0,064	0,076	0,095
5-4	63 °C	0,056	0,071	0,086	0,112

Estos resultados demuestran que aumentar la conversión del material de partida de alqueno clorado respecto del producto de alcano clorado de interés da como resultado una disminución de la selectividad de la reacción hacia los isómeros de alcano clorado de interés.

Estos resultados desfavorables surgen cuando la conversión del material de partida al producto se acerca a la conversión total.

EJEMPLO 6 - INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MOLAR DE ALQUENO CLORADO: ALCANO CLORADO SOBRE LA FORMACIÓN DE IMPUREZAS

Esta etapa de cloración se llevó a cabo como se ha descrito en el Ejemplo 4 anterior. Se usó 1,1,3-tricloropropeno (pureza del 99,4 %) como materia prima.

El cloro se introdujo en la mezcla de reacción líquida al 120 % de la cantidad estequiométrica respecto de la materia prima de 1,1,3-tricloropropeno durante un periodo de 90 minutos y se consumió totalmente durante la reacción. La temperatura de reacción fue de 80 C y la presión del reactor fue la atmosférica. Las muestras de la mezcla de reacción se tomaron al 80 %, 95%, 110 % y 120 % de la cantidad estequiométrica de la cantidad de cloro dosificada y se analizaron mediante cromatografía de gases. La selectividad de la reacción se expresa en la tabla siguiente como una relación entre la suma de las impurezas principales (1,1,3,3-Tetracloropropeno, 1,1,1,2,3,3-Hexacloropropano, 1,1,1,2,2,3-Hexacloropropano) al producto 1,1,1,2,3-Pentacloropropano:

Número del ensayo	6-1	6-2	6-3	6-4
cloro dosificado (% de moles de estequiometría)	80	95	110	120
Relación TCPE:PCPa en la mezcla de reacción (% de mol)	22:78	11:89	0,6:99,4	0,2:99,8
Suma de subproductos/11123PCPa (%)	3,51	3,59	4,28	6,34

Estos resultados demuestran que aumentar la conversión del material de partida de alqueno clorado con respecto al producto de alcano clorado de interés da como resultado un aumento en la formación de impurezas no deseadas. Estos resultados desfavorables surgen cuando la conversión del material de partida al producto se acerca a la conversión total. Como puede verse, el grado de conversión (y por tanto, la formación de impurezas) puede conseguirse de forma ventajosa y conveniente controlando la cantidad de cloro en la zona de reacción, de manera que no exista exceso molar de cloro: material de partida de alqueno clorado.

EJEMPLO 7 - ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS OXIGENADAS MEDIANTE HIDRÓLISIS

Para demostrar la eficacia de la etapa de hidrólisis de la presente invención para eliminar los compuestos oxigenados del producto de alcano clorado de interés, se obtuvieron mezclas de la mezcla de reacción bruta usando el aparato representado gráficamente en la Figura 1 y descrito en el Ejemplo 1 anterior, por ejemplo, se obtuvo la composición procedente de la línea 10 de la Figura 1. Se analizó el contenido del compuesto oxigenado específico conocido por ser problemático en reacciones corriente abajo (Alimentación). A continuación se sometió la muestra a una etapa de hidrólisis usando el aparato representado gráficamente en la Figura 2 y descrito anteriormente en el Ejemplo 1 y la fase orgánica, por ejemplo, se analizó la composición obtenida de la línea 107 en la Figura 2 (después del tratamiento). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

ES 2 889 073 T3

Número del ensayo	Contenido de compuesto oxigenado específico (ppm)	
	Alimentación	Después del tratamiento
7-1		
Cloruro de 2,3-dicloropropanoílo	937	23

Como se puede ver a partir de este ejemplo, existe aproximadamente un 97,5 % de eficacia en la eliminación de esta impureza oxigenada específica.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para producir 1,1,1,2,3-pentacloropropano muy puro en el que se pone 1,1,3-tricloropropeno en contacto con cloro en una zona de reacción primaria para producir una mezcla de reacción que contiene 1,1,1,2,3-pentacloropropano y 1,1,3-tricloropropeno, y extraer una parte de la mezcla de reacción de la zona de reacción primaria, en donde la cantidad de cloro presente en la mezcla de reacción se controla de tal manera que no existe exceso molar de cloro presente en la mezcla de reacción y en donde la relación molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano : 1,1,3-tricloropropeno en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria no excede de 95:5, en donde la temperatura de funcionamiento en la zona de reacción primaria es de -10 °C a 50 °C, en donde la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria se somete a una etapa de conversión principal en una zona de reacción principal para producir un producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano, que se extrae de la zona de reacción principal y en donde se lleva a cabo una etapa de destilación y se extrae una corriente purificada de 1,1,1,2,3-pentacloropropano.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el 1,1,3-tricloropropeno tiene un nivel de pureza de al menos el 95 %, al menos el 97 %, al menos el 99 % o al menos el 99,5 %.
3. El proceso de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el 1,1,3-tricloropropeno incluye menos del 2 %, menos del 1 %, menos del 0,1 %, menos del 0,01 % o menos del 0,001 % en peso de impurezas del alqueno clorado y/o alcano clorado.
4. El proceso de la reivindicación 3, en el que las impurezas de alqueno clorado son percloroetileno, tetracloroetileno, hexacloroetileno y/o la impureza de alcano clorado es 1,1,1,3-tetracloropropano.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano : 1,1,3-tricloropropeno en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria no excede de 50:50.
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano 1,1,3-tricloropropeno en ambos i) la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria y ii) el producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano extraído de la zona de reacción principal no excede de 95:5.
7. El proceso de la reivindicación 6, en el que la relación molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano : 1,1,3-tricloropropeno en el producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano extraído de la zona de reacción principal es mayor que la relación molar de 1,1,1,2,3-pentacloropropano : 1,1,3-tricloropropeno en la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria.
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla de reacción extraída de la zona de reacción primaria y/o el producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano extraído de la zona de reacción principal tiene un nivel de cloro del 1 % o menos, del 0,5 % o menos, del 0,1 % o menos, del 0,05 % o menos o del 0,01 % o menos.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de conversión principal se lleva a cabo a una temperatura de -30 °C a 30 °C.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la zona de reacción primaria y/o la zona de reacción principal se exponen a luz visible y/o luz ultravioleta.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que se emplean en secuencia una pluralidad de zonas de reacción principales y la mezcla de reacción en las zonas de reacción principales corriente abajo se exponen a luz ultravioleta y/o calentamiento.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la mezcla de reacción en la zona de reacción principal más corriente abajo se expone a luz ultravioleta y/o calentamiento.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción/producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano extraída de la zona de reacción principal se somete a una etapa de hidrólisis para reducir el contenido de impurezas orgánicas oxigenadas.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la etapa de hidrólisis comprende poner en contacto la mezcla de reacción/producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano con un medio acuoso en una zona de tratamiento acuoso.
15. El proceso de la reivindicación 14, en el que la mezcla de reacción/producto rico en 1,1,1,2,3-pentacloropropano alimentada a la zona de tratamiento acuoso comprende menos del 0,1 %, menos del 0,05 % o menos del 0,01 % de cloro.
16. El proceso de la reivindicación 13, en el que la etapa de hidrólisis se lleva a cabo antes y/o después de la etapa

de destilación.

- 5 17. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de destilación se lleva a cabo en una columna de destilación que incluye una sección de rectificación y una corriente purificada del 1,1,1,2,3-pentacloropropano se extrae como un producto secundario de la fase líquida procedente de la sección de rectificación de la columna de destilación.
- 10 18. El proceso de la reivindicación 17, en el que el aparato de destilación está exento de componentes que, durante el uso del aparato de destilación, entren en contacto con el fluido del proceso y comprende el 20 % o más, el 10 % o más, el 5 % o más, el 2 % o más o el 1 % o más de hierro.
- 15 19. El proceso de la reivindicación 18, en donde el material del aparato de destilación es de fluoropolímeros, fluorocloropolímeros, vidrio, esmalte, grafito impregnado de resina fenólica, carburo de silicio y/o grafito impregnado de fluoropolímero.
- 20 20. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano tiene una pureza de al menos el 99,95 % y comprende:
- Compuestos orgánicos oxigenados en cantidades de menos de 500 ppm,
 - Isómeros de 1,1,1,2,3-pentacloropropano en cantidades de 100 ppm o menos,
 - Impurezas de alcano no isomérico en cantidades de 100 ppm o menos,
 - Alquenos clorados en cantidades de 250 ppm o menos,
 - Agua en cantidades de menos de 500 ppm,
 - Compuestos inorgánicos de cloro en cantidades de 10 ppm o menos,
 - Compuestos orgánicos bromados en cantidades de 10 ppm o menos y
 - Hierro en cantidades de 50 ppm o menos.
- 25
- 30 21. El proceso de la reivindicación 20, en el que el producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano comprende menos de 1000 ppm, menos de 500 ppm, menos de 200 ppm o menos de 100 ppm de compuestos orgánicos diferentes de 1,1,1,2,3-pentacloropropano.
22. El proceso de la reivindicación 20 o 21, en el que el producto de 1,1,1,2,3-pentacloropropano comprende menos de 1000 ppm, menos de 500 ppm, menos de 200 ppm o menos de 100 ppm de 1,1,3,3-tetracloropropano, 1,1,1,2,3,3-Hexacloropropano y/o 1,1,1,2,2,3-Hexacloropropano.

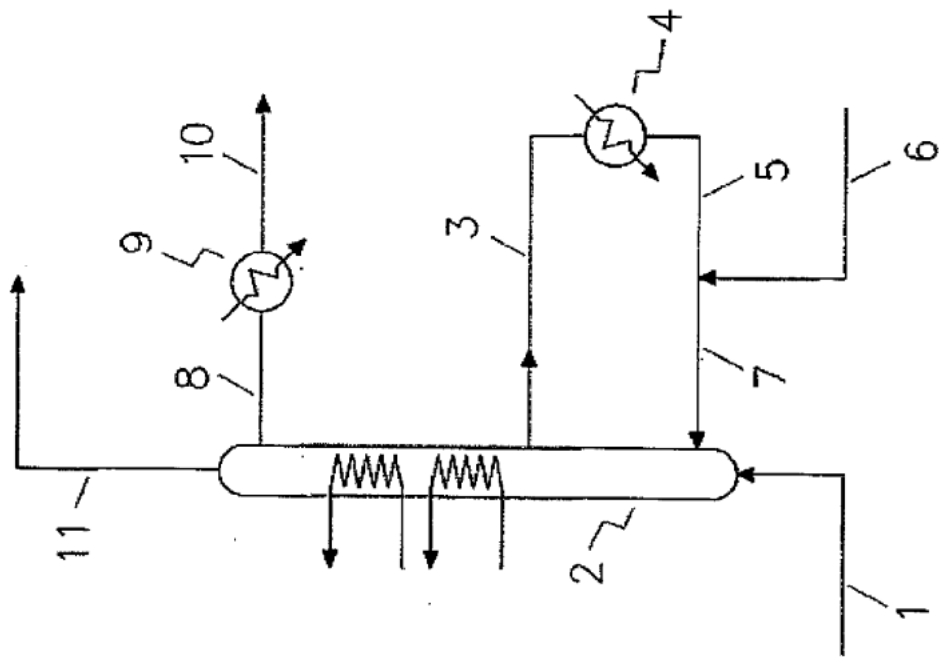


Figura 1

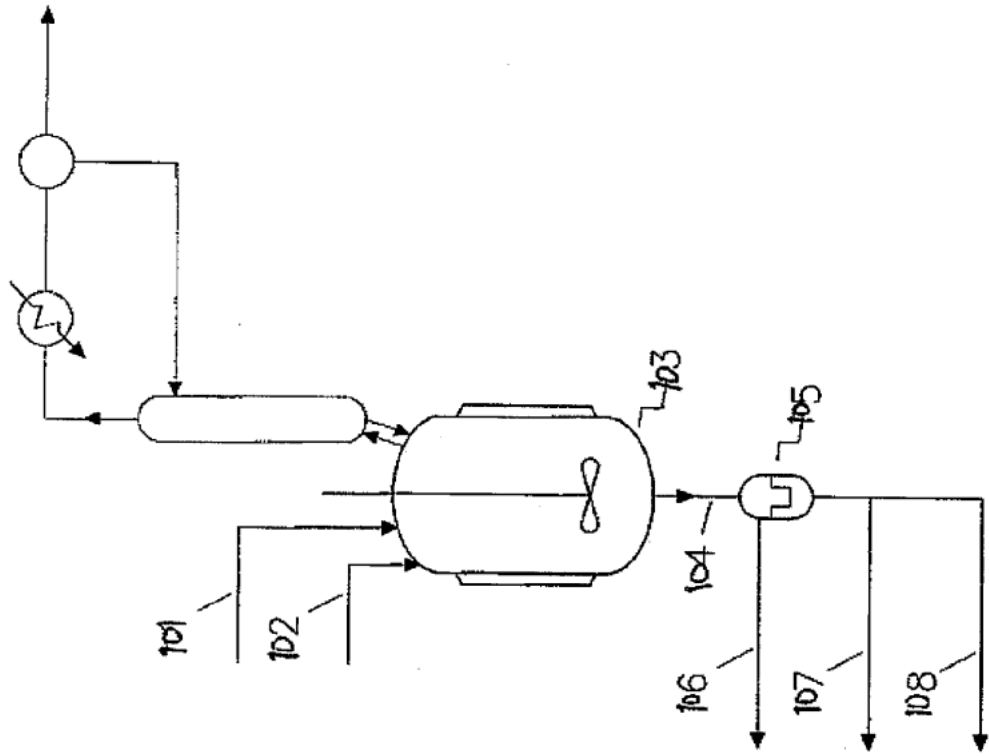


Figura 2

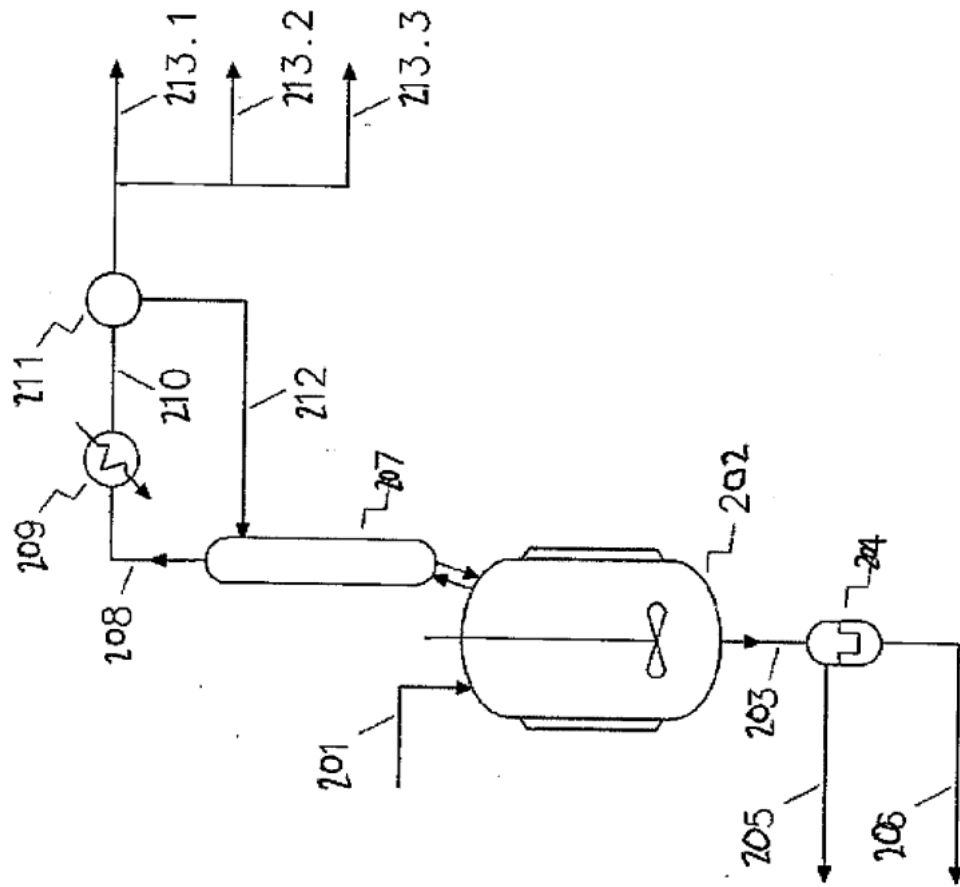


Figura 3