



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I617535 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：103100233

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C07C19/01 (2006.01)* *C07C17/06 (2006.01)*
C07C17/10 (2006.01) *C07F9/90 (2006.01)*
C07C17/25 (2006.01) *C07C17/357 (2006.01)*
C07C21/04 (2006.01) *C07C17/383 (2006.01)*

(30)優先權：2013/01/22 美國 61/755,062
 2013/03/15 美國 61/789,786
 2013/10/23 美國 14/060,957

(71)申請人：亞克西歐俄亥俄公司 (美國) AXIALL OHIO, INC. (US)
 美國

(72)發明人：薛烏 史考特 A SHERWOOD, SCOTT A. (US)；萊斯特 史戴芬 羅伯特 LESTER, STEPHEN ROBERT (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 0002021A1 US 3732322

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：29 項 圖式數：2 共 59 頁

(54)名稱

製備氯化碳氫化合物之方法

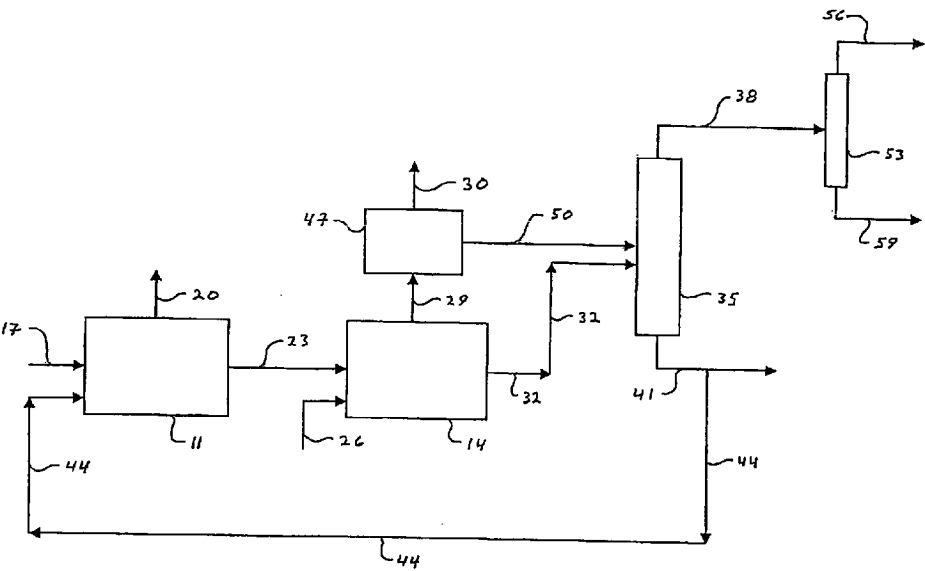
PROCESS FOR PRODUCING CHLORINATED HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明描述在包括諸如五氯化銻之五價銻化合物之多價銻化合物的存在下自諸如 1,1,1,3-四氯丙烷之四氯丙烷製備諸如五氯丙烷(諸如 1,1,1,2,3-五氯丙烷)之氯化碳氫化合物。亦描述在氯化鐵及包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下自諸如五氯丙烷之氯化烷烴製備諸如四氯丙烯之視需要氯化之烯烴之方法。

The preparation of chlorinated hydrocarbons, such as pentachloropropanes, such as 1,1,1,2,3-pentachloropropane, from tetrachloropropanes, such as 1,1,1,3-tetrachloropropane, in the presence of a polyvalent antimony compound that includes a pentavalent antimony compound, such as antimony pentachloride, is described. Also described are methods for preparing optionally chlorinated alkenes, such as, tetrachloropropenes, from chlorinated alkanes, such as pentachloropropanes, in the presence of ferric chloride and a polyvalent antimony compound that includes a pentavalent antimony compound.

指定代表圖：



3

圖1

符號簡單說明：

- 3 . . . 製程總成
- 11 . . . 氯化反應器
- 14 . . . 脫去氯化氫反應器
- 17 . . . 管道
- 20 . . . 管道
- 23 . . . 管道
- 26 . . . 管道
- 29 . . . 管道
- 30 . . . 管道
- 32 . . . 管道
- 35 . . . 第一蒸餾塔
- 38 . . . 管道
- 41 . . . 管道
- 44 . . . 管道
- 47 . . . 冷凝器
- 50 . . . 管道
- 53 . . . 第二蒸餾塔
- 56 . . . 管道
- 59 . . . 管道

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

製備氯化碳氫化合物之方法

PROCESS FOR PRODUCING CHLORINATED HYDROCARBONS

相關專利申請案之交叉參考

本申請案有權享有及主張2013年1月22日申請之美國專利申請案第 61/755,062 號、及 2013 年 3 月 15 日申請之美國專利申請案第 61/789,786 號之優先權，其揭示內容於各情況中係以其全文引用之方式併入本文中。

【技術領域】

本發明係關於自諸如1,1,1,3-四氯丙烷之四氯丙烷製備諸如五氯丙烷(諸如1,1,1,2,3-五氯丙烷)之氯化碳氫化合物之方法，及關於自諸如五氯丙烷之氯化烷烴製備諸如四氯丙烯之視需要氯化之烯烴之方法。

【先前技術】

氯化碳氫化合物適用作用於製備諸如氫氟烯烴(HFO)之氟化碳氫化合物之原料。可例如使用氫氟烯烴作為冷凍劑、聚胺基甲酸酯發泡劑、滅火劑、及起泡劑，或作為該等之組分。基於例示之目的，可使用1,1,1,2,3-五氯丙烷作為於製備1,1,2,3-四氯丙烯(其為用於製備HFO之原料)中、及於製備除草劑硫代胺基甲酸三氯烯丙基二異丙酯(其通常稱為野麥畏(Triallate))中之中間物。

氯化碳氫化合物之製備通常涉及可需要許多個步驟、延長之完成時間段、及/或減低之反應溫度及相關冷藏設備之反應，其等可能會增加與其相關聯之經濟成本。將期望開發需要相對於現有方法減少

之步驟及/或縮短之反應時間之形成氯化碳氫化合物之新穎方法。

【發明內容】

根據本發明之一些實施例，提供一種製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之方法，該方法包括使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之產物。

根據本發明之一些其他實施例，提供一種形成烯烴產物之方法，該方法包括在氯化鐵及包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下加熱氯化烷烴基質，藉此形成包含烯烴產物之產物，其中該烯烴產物可視需要具有至少一個與其共價鍵結之氯基，及其中該氯化烷烴基質及烯烴產物各具有於各情況中為相同之碳主鏈結構。

根據本發明之一些額外實施例，提供一種製備1,1,2,3-四氯丙烯之方法，該方法包括：(a)於第一反應中使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及該五價銻化合物之粗產物；及(b)於第二反應中在氯化鐵的存在下加熱該粗產物，藉此形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

根據本發明之一些其他額外實施例，提供一種製備1,1,2,3-四氯丙烯之方法，該方法包括：(a)於第一反應中使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五氯化銻之五價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,1,3-四氯丙烷、五氯化銻、及三氯化銻之粗產物；(b)蒸餾該粗產物，藉此形成：(i)包含1,1,1,3-四氯丙烷及五氯化銻之頂部產物，及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之底部產物；(c)將氯來源引入至該底部產物，藉此將三氯化銻之至少一部分轉化成五氯化銻，藉此形成經改質之底部產物；及(d)於第二反應中在氯化鐵的存在下加熱該經改質之底部產物，藉此形成包含1,1,2,3-

四氯丙烯之產物。

在隨附並構成本發明之一部分之申請專利範圍中特別指出表徵本發明之特徵。可自其中圖解說明及闡述本發明之非限制性實施例之以下詳細描述更充分地明瞭本發明之該等及其他特徵、其操作優點及藉由其之使用達成之特定目標。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之一些實施例之形成1,1,2,3-四氯丙烯之方法之概視圖；及

圖2為根據本發明之一些其他實施例之形成1,1,2,3-四氯丙烯之方法之概視圖。

於圖1及2中，除非另作敘述，否則同類字符係指相同設備、物流、及/或組件，諸如管道、反應物流、反應器、冷凝器、及蒸餾塔，視情況而定。

【實施方式】

如本文所用，除非另外明文及明確地限於一個指示物，否則單數冠詞「一」、「一個」、及「該」包括複數個指示物。

除非另外指出，否則本文所揭示之所有範圍或比值應理解為包括包含於其中之任何及所有子範圍或子比值。例如，所述的「1至10」之範圍或比值應視為包括介於(含)最小值1與最大值10之間之任何及所有子範圍；換言之，所有子範圍或子比值以1或更大之最小值開始及以10或更小之最大值結束，諸如(但不限於)1至6.1、3.5至7.8、及5.5至10。

除了在操作實例中、或另外指出之處外，用於本說明書及申請專利範圍中之所有表示成分、反應條件等等的量之數值於所有情況中應理解為由術語「約」修飾。

除非另外指出，否則本文中提到之諸如(但不限於)已頒予之專利

案及專利申請案之所有文件應被視為是其全文「以引用方式併入」。

如本文所用，單位「psia」意指磅/平方英寸(絕對值)，該單位係相對於真空計。

如本文所用，單位「psig」意指磅/平方英寸(壓力計測量值)，該單位係相對於環境大氣壓計。

如本文所用，「烷基」之引述包括「環烷基」及/或「直鏈或分支鏈烷基」。諸如直鏈或分支鏈烷基之「直鏈或分支鏈」基團之引述在本文中應理解為包括：亞甲基或甲基；為直鏈之基團，諸如直鏈C₂-C₂₅烷基；及經適當分支之基團，諸如分支鏈C₃-C₂₅烷基。

根據一些實施例，如本文中所用，術語「直鏈或分支鏈烷基」意指直鏈或分支鏈C₁-C₂₅烷基、或直鏈或分支鏈C₁-C₁₀烷基、或直鏈或分支鏈C₂-C₁₀烷基。本發明各種烷基可自其中選擇之烷基之實例包括(但不限於)甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。

根據一些實施例，如本文中所用，術語「環烷基」意指為適當環狀之烷基，諸如(但不限於)C₃-C₁₂環烷基(包括(但不限於)C₅-C₇環烷基)。環烷基之實例包括(但不限於)環丙基、環丁基、環戊基、環己基、及環辛基。根據一些實施例，如本文中所用，術語「環烷基」亦包括：橋環多環烷基(或橋環多環狀烷基)，諸如(但不限於)雙環[2.2.1]庚基(或降莖基)或雙環[2.2.2]辛基；及稠環多環烷基(或稠環多環狀烷基)，諸如(但不限於)八氫-1H-茚基、及十氫萘基。

如本文所用，「烯基」之引述包括「環烯基」及/或「直鏈或分支鏈烯基」及意指為非芳族之具有至少一個烯系不飽和基團之基團。根據一些實施例，如本文中所用，術語「烯基」包括直鏈或分支鏈C₂-C₂₅烯基(包括(但不限於)直鏈或分支鏈C₂-C₁₀烯基)。烯基之實例包括(但不限於)乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、及己烯基。

根據一些實施例，如本文中所用，術語「環烯基」意指為適當環狀之烯基，諸如(但不限於) C_3 - C_{12} 環烯基(包括(但不限於) C_5 - C_7 環烯基)。環烯基之實例包括(但不限於)環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、及環辛烯基。

如本文所用，「炔基」之引述包括「環炔基」及/或「直鏈或分支鏈炔基」及意指具有至少一個碳-碳三鍵之基團。根據一些實施例，如本文中所用，術語「炔基」包括直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 炔基(包括(但不限於)直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 炔基)。炔基之實例包括(但不限於)乙炔基、丙炔基、丁炔基(諸如1-丁炔基及2-丁炔基)、戊炔基、己炔基、庚炔基、及辛炔基。根據一些實施例，如本文中所用，術語「環炔基」意指為適當環狀之炔基，諸如(但不限於) C_8 - C_{12} 環炔基(包括(但不限於) C_8 - C_{10} 環炔基)。環炔基之實例包括(但不限於)環辛炔基、及環壬炔基。

如本文所用，術語「芳基」包括環狀芳基及多環狀芳基。對於一些實施例，芳基包括(但不限於) C_6 - C_{18} 芳基，諸如 C_6 - C_{10} 芳基(包括多環狀芳基)。芳基之實例包括(但不限於)苯基、萘基、蒽基及三苯萘基(triptycenyl)。

如本文所用，術語「烷烴」包括「環烷烴」及/或「直鏈或分支鏈烷烴」。「直鏈或分支鏈烷烴」之引述在本文中應理解為包括：甲烷；為直鏈之烷烴，諸如直鏈 C_2 - C_{25} 烷烴；及經適當分支之烷烴，諸如分支鏈 C_3 - C_{25} 烷烴。

根據一些實施例，如本文中所用，術語「直鏈或分支鏈烷烴」包括直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷烴、或直鏈或分支鏈 C_1 - C_{10} 烷烴、或直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 烷烴。本發明各種烷烴可自其中選擇之烷烴基團之實例包括(但不限於)甲烷、乙烷、丙烷、異丙烷、丁烷、異丁烷、第二丁烷、第三丁烷、戊烷、新戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷及癸烷。

根據一些實施例，如本文中所用，術語「環烷烴」意指為適當環狀之烷烴，諸如(但不限於) C_3 - C_{12} 環烷烴(包括(但不限於) C_5 - C_7 環烷烴)。環烷烴基團之實例包括(但不限於)環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、及環辛烷。根據一些實施例，如本文中所用，術語「環烷烴」亦包括：橋環多環烷烴(或橋環多環狀烷烴)，諸如(但不限於)雙環[2.2.1]庚烷(或降冰片烷)及雙環[2.2.2]辛烷；及稠環多環烷烴(或稠環多環狀烷烴)，諸如(但不限於)八氫-1H-茛萘(indenane)、及十氫萘。

如本文所用，「烯烴」之引述包括「環烯烴」及/或「直鏈或分支鏈烯烴」及意指為非芳族之具有至少一個烯系不飽和基團之烷烴。根據一些實施例，如本文中所用，術語「直鏈或分支鏈烯烴」意指直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 烯烴(包括(但不限於)直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 烯烴)。烯烴之實例包括(但不限於)乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、及癸烯。根據一些實施例，如本文中所用，術語「環烯烴」意指為適當環狀之烯烴，諸如(但不限於) C_3 - C_{12} 環烯烴(包括(但不限於) C_5 - C_7 環烯烴)。環烯烴之實例包括(但不限於)環丙烯、環丁烯、環戊烯、環己烯、及環辛烯。

如本文所用，「炔烴」之引述包括「環炔烴」及/或「直鏈或分支鏈炔烴」及意指具有至少一個碳-碳三鍵之環烷烴或烷烴。根據一些實施例，如本文中所用，術語「直鏈或分支鏈炔烴」意指直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 炔烴(包括(但不限於)直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 炔烴)。炔烴之實例包括(但不限於)乙炔、丙炔、丁炔(諸如，1-丁炔及2-丁炔)、戊炔、己炔、庚炔、及辛炔。根據一些實施例，如本文中所用，術語「環炔烴」意指為適當環狀之炔烴基團，諸如(但不限於) C_8 - C_{12} 環炔烴(包括(但不限於) C_8 - C_{10} 環炔烴)。環炔烴之實例包括(但不限於)環辛炔及環壬炔。

如本文所用，術語「芳族」(諸如芳族化合物)包括環狀芳族及多環狀芳族。對於一些實施例，芳族化合物包括(但不限於) C_6-C_{18} 芳族化合物，諸如 C_6-C_{10} 芳族化合物(包括多環狀芳族化合物)。芳族化合物之實例包括(但不限於)苯、萘、蒽及三苯萘。

如本文所用，術語「多價銻」及諸如「多價銻化合物」、「多價銻觸媒」、及「多價銻觸媒化合物」之相關術語包括(但不限於)五價銻、三價銻、及其組合。

根據本發明之一些實施例，提供一種製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之方法，該方法涉及使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之產物。對於一些實施例，該反應係在一或多個適宜反應器中進行。對於一些實施例，製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之該方法係以分批方法、連續方法、及其組合諸如一或多種分批方法及一或多種連續方法之組合進行。

根據一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷可藉由任何適宜來源獲得。對於一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷係藉由使四氯化碳在鐵氯化物、鐵金屬、及磷酸三烷酯的存在下與乙烯反應形成。鐵氯化物之實例包括(但不限於)氯化鐵及/或氯化亞鐵。如本文中所用，術語「鐵金屬」包括「金屬鐵」及其來源。磷酸三烷酯之實例包括(但不限於)磷酸三乙酯、磷酸三丙酯及/或磷酸三丁酯。依照該等方法之1,1,1,3-四氯丙烷之製法述於例如美國專利案4,535,194、4,650,914、及8,487,146 B2(諸如該案第4欄第20行至第5欄第55行)、及EP 0 131 561中。對於一些實施例，市售1,1,1,3-四氯丙烷物質可包括衍生自用於合成其之化學反應物之化學組分。例如，市售1,1,1,3-四氯丙烷可包含污染水平之四氯化碳及其他氯化碳氫化合物。

根據本發明之一些實施例，用於本發明方法中之1,1,1,3-四氯丙

烷實質上不含氯化碳氫化合物污染物、觸媒、其他有機物質，對於一些實施例，諸如醇，且實質上不含水，對於一些實施例，諸如包含小於1000 ppm(以重量計)水。

根據本發明，自1,1,1,3-四氯丙烷製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之方法係在氯來源的存在下進行。氯來源可為提供用於該反應之氯之任何來源。對於一些實施例，氯來源不具有或不會導致針對於該反應之任何有害後果，諸如促進或產生非所欲副產物，使多價銻觸媒中毒，影響反應之效率，或非所欲地影響氯化反應進行之溫度。對於一些實施例，氯來源為液態及/或氣態氯(Cl_2)。根據一些實施例，氯來源係選自氯氣(Cl_2)、硫酰氯(SO_2Cl_2)、及其組合，諸如氯氣(Cl_2)及硫酰氯(SO_2Cl_2)之組合。

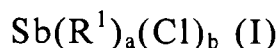
對於一些實施例，氯來源為氯氣(Cl_2)，及使1,1,1,3-四氯丙烷與氯來源以0.2:1至1.5:1、或0.2:1至1.1:1、或0.9:1至1.1:1(諸如1:1)(包含所列舉的值)之氯氣(Cl_2)相對1,1,1,3-四氯丙烷之莫耳比進行反應。

於一些實例中，若使用過量氯氣，諸如大於1.5:1(氯氣(Cl_2)相對1,1,1,3-四氯丙烷比)，則對於一些實施例，可能會產生呈副產物形式之其他五氯丙烷，諸如1,1,1,3,3-五氯丙烷及過度氯化之物質。反之，若使用之氯氣的量明顯低於0.2:1(氯氣(Cl_2)相對1,1,1,3-四氯丙烷比)，則對於一些實施例，會導致未反應之物質的量增加，此需要自反應器將其移除(諸如，藉由蒸餾)，及將其處置或進行再使用，此會導致更高的資本及操作成本。

根據本發明，自1,1,1,3-四氯丙烷製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之方法係在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下進行。對於一些實施例，該(等)多價銻化合物包括五價銻化合物及視需要選用之三價銻化合物。

對於一些實施例，五價銻化合物包括一或多種以下式(I)表示之

五價銻化合物，



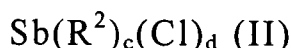
參照式(I)，a與b總和為5，其限制條件係，b為至少2，及

針對各a之 R^1 獨立地選自直鏈或分支鏈烷基、環狀烷基、及/或芳基。

進一步參照式(I)， R^1 可獨立地針對各下標a自其中選擇之直鏈或分支鏈烷基、環狀烷基、及芳基之類別及實例包括(但不限於)彼等如本文中先前已經列舉之類別及實例，諸如直鏈或分支鏈 C_1 - C_{25} 烷基、 C_3 - C_{12} 環烷基、及/或 C_6 - C_{18} 芳基、及其相關實例。

可與本發明一些實施例併用之五價銻化合物之實例包括(但不限於)：五氯化銻；二氯化三烷基銻，諸如二氯化三丁基銻；及二氯化三芳基銻，諸如二氯化三苯基銻。

對於一些實施例，三價銻化合物包括一或多種以下式(II)表示之三價銻化合物，



參照式(II)，c為0至3，d為0至3，其限制條件係，c與d總和為3，及針對各c之 R^2 獨立地選自直鏈或分支鏈烷基、環狀烷基、及/或芳基。

進一步參照式(II)， R^2 可獨立地針對各下標c自其中選擇之直鏈或分支鏈烷基、環狀烷基、及芳基之類別及實例包括(但不限於)彼等如本文中先前已經列舉之類別及實例，諸如， C_1 - C_{25} 烷基、 C_3 - C_{12} 環烷基、及/或 C_6 - C_{18} 芳基、及其相關實例。

可與本發明實施例併用之三價銻化合物之實例包括(但不限於)：三氯化銻、三烷基銻，諸如三丁基銻；及三芳基銻，諸如三苯基銻。

根據一些實施例，製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之方法包括自五價銻化合物之前驅物形成五價銻化合物之至少一部分。根據一些其他實施

例，五價銻化合物之前驅物包括一或多種以上式(II)表示之三價銻化合物。對於一些實施例，五價銻化合物之前驅物係諸如在反應器之反應區段中與諸如氯氣(Cl_2)之氯來源接觸，及五價銻化合物之前驅物之至少一部分轉化成五價銻化合物。基於非限制性說明之目的，三氯化銻(作為前驅化合物)與諸如氯氣(Cl_2)之氯來源之間之接觸導致三氯化銻之至少一部分轉化成五氯化銻。根據一些實施例，本發明之方法係於一或多種五價銻化合物及一或多種三價銻化合物之同時存在下進行。

對於一些實施例，五價銻化合物之前驅物係選自三氯化銻、三烷基銻、三芳基銻、及其兩者或更多者之組合。對於一些額外實施例，五價銻化合物之前驅物係選自三氯化銻、三苯基銻、及其組合。

對於一些實施例，用於導致1,1,1,2,3-五氯丙烷之形成之反應的多價銻化合物的量可寬泛地改變。對於一些實施例，多價銻化合物係以可有效催化所述反應的量存在，諸如，係以催化量存在。對於一些實施例，若使用大於有效量之多價銻化合物，則應考慮多價銻化合物本身之成本及/或與用過的(或廢)多價銻化合物相關聯之處置成本，此乃因該等成本會影響(諸如增加)該製程之總成本。

使用之多價銻觸媒之有效量亦可取決於使用之其他反應條件，諸如溫度、壓力、反應物流速、反應容器之類型等等。就於標準(或環境)條件下為液態之五氯化銻而言，對於一些實施例，用於液相氯化反應之五價銻觸媒的量可自基於1,1,1,3-四氯丙烷反應物之體積計之0.05至2體積%改變，諸如，為0.5體積%。對於一些實施例，使用之五價銻觸媒的量可自0.05至0.5體積%改變。對於一些實施例，反應中較大量的五價銻觸媒導致相較於較小量的五價銻觸媒之完成反應之時間縮短。

根據本發明之一些實施例：(i)多價銻化合物係呈游離形式使

用，諸如，不係負載於固體擔體上；及/或(ii)多價銻化合物係負載於諸如固體顆粒擔體之固體擔體(或固體載體)上。對於一些其他實施例，多價銻化合物係負載於諸如固體顆粒擔體之固體擔體(或固體載體)上。對於一些實施例，固體擔體係選自一或多種二氧化矽擔體、一或多種氧化鋁擔體、一或多種沸石擔體、一或多種黏土擔體、一或多種活性碳擔體、及其兩者或更多者之組合。

對於一些實施例，諸如沉澱二氧化矽之非晶型二氧化矽可用於負載多價銻化合物(及/或其前驅物質)。對於一些實施例，非晶型二氧化矽粉末之尺寸可改變，及落在自60至200網目(美國篩網尺寸)之尺寸範圍內。對於一些實施例，可使用二氧化矽之任何結晶形式作為擔體。對於一些實施例，使用呈一或多種隨後之結晶形式之二氧化矽：石英；鱗石英；及方石英。

可用於負載多價銻化合物(及/或其前驅物質)之沸石包括(但不限於)適用於氯化反應中之合成或自然生成之鋁及鈣、或鋁及鈉矽酸鹽。對於一些實施例，該等沸石包括彼等一般類型者： $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 及 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 。可用作用於多價銻化合物(及/或其前驅物質)之擔體之氧化鋁包括彼等為固態且適用於氯化反應者。該等物質之實例包括各種結晶形式之氧化鋁、活化氧化鋁、及煅燒氧化鋁，包括穩定形式之無水氧化鋁($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。對於一些實施例，固體擔體之粒度可在針對非晶型沉澱二氧化矽所述之範圍內。對於一些實施例，多價銻化合物係化學鍵結至擔體表面而非簡單地沉積於該表面上，此會導致氯化反應期間多價銻化合物損耗量之減少。

對於一些實施例，負載之多價銻化合物可藉由熟習此項技藝者已知之技術製得。基於非限制性說明之目的，可將三氯化銻溶解於甲苯中及在諸如非晶型二氧化矽之固體觸媒擔體的存在下回流過夜。隨後，使二氧化矽冷卻，諸如藉由過濾或一些其他適宜液體-固體分離

方法自液態甲苯分離出來，利用諸如甲苯或無水乙醇之溶劑洗滌，然後乾燥。雖然無意受任何理論約束，咸信，對於一些實施例，負載於固體擔體上之三價銻之至少部分在諸如氯氣(Cl_2)之氯來源的存在下轉化成亦負載於固體擔體上之五價銻。

根據本發明之一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應係在至少40°C之溫度下進行。對於一些實施例，諸如在反應區段中之該等反應之溫度可自40°C至200°C、或自50°C至120°C、或自80°C至120°C改變。對於一些實施例，諸如在反應區段中，於所述範圍內之較高溫度導致氯化反應更為快速，但增加非所欲副產物(諸如六氯丙烷、非所欲之五氯丙烷、及一般稱為重質物質或底部產物之物質)之共同生成。因此，及對於一些實施例，1,1,1,2,3-五氯丙烷之製備係於40°C至200°C之溫度範圍下進行，對於一些實施例，此可提供期望之反應速率及使形成之副產物的種數及量最小化。

對於本發明之一些實施例，用於為形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應之壓力(諸如，於反應區段中)可改變。對於一些實施例，壓力為至少1 psia。對於一些其他實施例，壓力為1 psia至500 psia，諸如1 psia至200 psia。對於一些實施例，於諸如至少100 psia之高壓力下之操作使得氯化氫(HCl)連產物(co-product)之回收更為容易。負壓可併與本發明之一些實施例使用。對於一些其他實施例，避免負壓。

根據本發明之一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源以形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之反應係於至少40°C之溫度、及至少1 psia之壓力下進行。

根據本發明之一些其他實施例，為形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應係於40°C

至200°C之溫度、及1 psia至500 psia之壓力下進行。對於一些實施例，相較於先前氯化方法，諸如，在氯化鐵或氯化鋁的存在下進行之其等方法，本發明之氯化方法提供改良之產物選擇率及減少之副產物生成。

對於一些實施例，為了形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應係在液相中及於實質上乾燥條件下進行，此乃因水諸如在反應區段中之存在會導致減活化多價銻化合物及/或由氯氣與水反應生成次氯酸(HOCl)，此會導致生成非所欲氧化副產物。雖然無意受任何理論約束，據認為水諸如在反應區段中之存在會導致生成鹽酸，此歸因於水與氯氣及/或氯化氫連產物之反應所致。對於一些實施例，鹽酸為非所欲副產物，其會導致腐蝕容器、管路、泵及其他設備，而將要求使用由較昂貴的可耐抗鹽酸之材料製成之設備。根據一些實施例，加入至反應器(諸如，加入至反應區段)之反應物、觸媒等等具有小於0.1重量%水，且對於一些實施例，此可描述為實質上乾燥。反應物及反應介質可包含小於1000 ppm之水，對於一些實施例，諸如，包含5至1000 ppm之水。在該製程開始之前已存在於反應器中之水(或諸如歸因於製程中斷所致，而於隨後進入反應器之水)可藉由利用實質上乾燥氣體或經乾燥之氣體(諸如乾燥氮氣、氯化氫、或氯氣)沖洗反應器除去。

根據本發明之一些實施例，為了形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應之反應時間可改變，且可取決於各種參數，諸如反應進行之溫度、銻觸媒的用量、反應容器之性質、期望之1,1,1,3-四氯丙烷反應物之轉化程度、氯氣進料速率等等。根據一些實施例，當反應係以分批模式進行時，反應時間可自0.5至12小時、或自3至5小時改變。對於一些實施例，歸因於例如限制氯氣流至反應器所致過於長的反應時間會導致增加非

所欲二聚合副產物之形成。

當以連續模式進行時，根據一些實施例，反應物進入反應器中之流量、反應溫度(及壓力)、及自反應器抽出之流出物之體積流量係經選擇以亦達成期望之1,1,1,3-四氯丙烷反應物轉化成1,1,1,2,3-五氯丙烷之轉化程度，同時使副產物形成減至最低。當以連續模式進行時，對於一些實施例，於反應器中之平均滯留時間可自0.5至12小時、或自3至5小時改變。對於一些實施例，平均滯留時間係經定義為反應器體積除以1,1,1,3-四氯丙烷反應物進入反應器中之流速。

對於一些實施例，為了形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應係在由可耐抗反應物物質諸如氯氣、反應混合物及由反應生成之產物、連產物及副產物諸如氯化氫與1,1,1,2,3-五氯丙烷之腐蝕之材料製成之反應器中進行。對於一些實施例，可建構反應器之適宜材料包括(但不限於)玻璃(諸如內襯玻璃之鋼容器)、鎳、鎳合金、鉭、氫氟碳化合物聚合物(諸如內襯HALAR或內襯鐵氟龍(TEFLON)之容器，諸如，內襯聚四氟乙烯之容器)。反應器容器本身可具有針對於所述類型氯化反應之任何適宜設計。對於一些實施例，反應器可為立式圓柱形容器、或為管式設計，反應器之設計可容納與氯化製程相關聯之溫度、壓力及腐蝕環境。對於一些實施例，反應器可填充有負載之觸媒，此係就塞式流動(plug flow)管式反應器而言，或類似持續攪拌槽式反應器進行操作。對於一些實施例，若觸媒不由固體載體負載但維持呈液體形式(諸如五氯化銻)、或固體形式，則反應器可具有諸如攪動器之攪動構件，以達成氯來源、1,1,1,3-四氯丙烷、及多價銻化合物之間之緊密接觸，及以提供反應混合物與熱轉移表面之適當接觸達成適當溫度控制。

對於一些實施例，為了形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應可以分批及/或連續反應

進行。於這兩種模式中，反應器係與額外設備相關聯，諸如，使反應混合物達到所需反應溫度之加熱構件、諸如藉由使1,1,1,3-四氯丙烷反應物冷卻或藉由使反應器中之旋管(coil)冷卻自反應區段移除放熱熱量之冷卻構件、控制在需要之情況下自反應器移除之氣體及流出物之溫度之熱交換器構件、氣態流出物洗滌器、固體-液體分離器、及處理氯化氫連產物廢氣之蒸餾塔(主要產物與任何副產物之分離、及連同液態重質副產物一起抽出之多價銻化合物之分離)。

根據一些實施例，反應物1,1,1,3-四氯丙烷及氣態氯係持續引入至配備有攪動器且包含1,1,1,3-四氯丙烷作為液體反應介質及多價銻化合物之圓柱形內襯玻璃之反應器中。液體反應介質之溫度係藉由於反應區段中或周圍之熱交換旋管控制(諸如，冷卻)。

對於一些實施例，氯化氫連產物流出物(其可呈氣態氯化氫連產物流出物形式)係自反應器頂部移除及若需要則自帶有氯化氫之任何氯化碳氫化合物分離出來。對於一些實施例，所得的回收氯化氫實質上無水且可係：(a)進一步純化及用於(或銷售用於)其他應用中；(b)溶解於水中及作為鹽酸銷售；或(c)利用諸如氫氧化鈉之鹼清洗，以中和氯化氫。對於一些其他實施例，來自該中和之所得鹼金屬氯化物鹽(諸如氯化鈉)可以環境上接受的方式處置，或就氯化鈉而言，可用作氯-鹼電解池電路之原料。

對於一些實施例，自反應器移除包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之粗產物流流出物及視需要傳送至包含一或多個蒸餾塔(取決於產物流之組成及分離塔之設計)之蒸餾區段。在蒸餾區段中自該粗產物流分離得之多價銻化合物(諸如，五價銻化合物及/或三價銻化合物)及未反應之1,1,1,3-四氯丙烷可經再循環回至反應器(於該處進行為了形成1,1,1,2,3-五氯丙烷之1,1,1,3-四氯丙烷在多價銻化合物的存在下與氯來源之反應)。根據本發明之一些實施例，視需要將氯氣添加至蒸餾

區段以維持或增加呈五價態之多價銻化合物之分率，此促進五價銻化合物之回收。若需要，則可在包含一或多個蒸餾塔之一或多個額外蒸餾區段中進一步純化1,1,1,2,3-五氯丙烷產物。對於一些實施例，使來自該(等)蒸餾區段之副產物再循環至該製程或以環境上接受的方式處置。

根據本發明之一些其他實施例，提供一種形成烯烴產物之方法。對於一些實施例，形成烯烴產物之該方法包括在氯化鐵及包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下加熱氯化烷烴基質，藉此形成包含烯烴產物之產物。烯烴產物視需要具有至少一個與其共價鍵結之氯基，及氯化烷烴基質及烯烴產物各具有於各情況中為相同之碳主鏈結構。該反應在本文中可稱為脫去氯化氫或裂化反應。如本文中所用，術語脫去氯化氫或裂化(或包含類似意思之術語)可互換使用以指示於氯化烷烴基質中導致通常經由自相鄰碳原子移除氫原子及氯原子之機制建立雙鍵之化學重排。對於一些實施例，脫去氯化氫步驟係以液相反應進行。

在自氯化烷烴基質形成烯烴產物期間，氯化烷烴基質之碳主鏈未經改質，及氯化烷烴基質之碳原子未經重排。因此，氯化烷烴基質及烯烴產物各具有於各情況中為相同之碳主鏈結構。基於非限制性說明之目的，當氯化烷烴基質為氯化丙烷時，對應烯烴產物為視需要氯化之丙烯。對於一些實施例，氯化烷烴基質不具有碳-碳雙鍵，及烯烴產物具有單一碳-碳雙鍵。

對於一些實施例，烯烴產物係選自如本文中先前已經描述之烯烴之該等類別及實例，其可進一步具有至少一個與其共價鍵結之氯基(或原子)。對於一些實施例，烯烴產物具有比氯化烷烴基質少一個的與其共價鍵結之氯原子。對於一些實施例，烯烴產物具有比氯化烷烴基質少一個的與其共價鍵結之氯原子及少一個的與其鍵結之氫原子。

基於非限制性說明之目的，對於一些實施例，當氯化烷烴基質為五氯丙烷時，對應烯烴產物為四氯丙烯。對於一些其他實施例：(i)烯烴產物具有比氯化烷烴基質少一個的與其共價鍵結之氯原子；(ii)烯烴產物具有比氯化烷烴基質少一個的與其共價鍵結之氫原子；(iii)烯烴產物具有單一碳-碳雙鍵；及(iv)氯化烷烴基質不具有(或不含)碳-碳雙鍵。視需要氯化之烯烴產物之實例包括(但不限於)：視需要氯化之直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 烯烴，諸如視需要氯化之直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 烯烴、或視需要氯化之直鏈或分支鏈 C_2 - C_6 烯烴；及視需要氯化之 C_3 - C_{12} 環烯烴，諸如視需要氯化之 C_5 - C_7 環烯烴。視需要氯化之直鏈或分支鏈烯烴產物之其他實例包括(但不限於)乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、及癸烯，其於各情況中可視需要及獨立地包含至少一個與其鍵結之氯基(或原子)。視需要氯化之環烯烴產物之其他實例包括(但不限於)環丙烯、環丁烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、及環辛烯，其於各情況中可視需要及獨立地包含至少一個與其鍵結至氯基(或原子)。烯烴產物之額外實例包括(但不限於)1,1,2,3-四氯丙烯、1,2,3,3-四氯丙烯、及1,1,2,3,3-五氯丙烯。

對於一些實施例，氯化烷烴基質(烯烴產物係由其形成)係選自如本文中先前已經描述之烷烴之其等類別及實例，其進一步具有至少一個共價結合至其之氯基(或原子)。對於一些實施例，氯化烷烴基質係選自本文中先前已經描述之烷烴之其等類別及實例，其中(i)其至少一個氫、及(ii)至多少於其所有氫係經鍵結至其碳主鏈結構之氯基(或原子)置換。對於一些其他實施例，氯化烷烴基質係選自本文中先前已經描述之烷烴之其等類別及實例，其中(i)其至少一個氫、及(ii)至多其所有氫係經鍵結至其碳主鏈結構之氯基(或原子)置換。氯化直鏈或分支鏈烷烴基質之實例包括(但不限於)氯化直鏈或分支鏈 C_2 - C_{25} 烷烴、或氯化直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 烷烴、或氯化直鏈或分支鏈 C_2 - C_{10} 烷

烴、或氯化直鏈或分支鏈 C_2 - C_6 烷烴，其於各情況中獨立地具有與其鍵結之至少一個氯基(或原子)。氯化環烷烴基質之實例包括(但不限於)氯化 C_3 - C_{12} 環烷烴或氯化 C_5 - C_7 環烷烴，其各自獨立地具有與其鍵結之至少一個氯基(或原子)。氯化直鏈或分支鏈烷烴基質之其他實例包括(但不限於)乙烷、丙烷、異丙烷、丁烷、異丁烷、第二丁烷、第三丁烷、戊烷、新戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、及癸烷，其於各情況中獨立地具有與其鍵結之至少一個氯基(或原子)。氯化環烷烴基質之其他實例包括(但不限於)環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、及環辛烷，其於各情況中獨立地具有與其鍵結之至少一個氯基(或原子)。氯化烷烴基質之額外實例包括(但不限於)：1,1,1,2,3-五氯丙烷；1,1,2,3,3-五氯丙烷；及1,1,1,2,3,3-六氯丙烷。

根據一些實施例，氯化烷烴基質為1,1,1,2,3-五氯丙烷，及烯烴產物為1,1,2,3-四氯丙烯。

對於一些實施例，用於烯烴產物之形成中之多價銻化合物包括五價銻化合物及視需要選用之三價銻化合物。對於一些實施例，五價銻化合物可包括一或多種以如本文中先前已經描述之式(I)表示之五價銻化合物。對於一些實施例，三價銻化合物可包括一或多種以如本文中先前已經描述之式(II)表示之三價銻化合物。

對於一些實施例，用於烯烴產物之形成中之多價銻化合物包括隨後的二者：(i)五價銻化合物，其包括五氯化銻；及(ii)三價銻化合物，其包括三氯化銻。

對於一些實施例，烯烴產物及氯化氫連產物係自脫去氯化氫反應區段抽出，及各自進行純化，然後回收。已發現，相較於僅使用氯化鐵作為脫去氯化氫觸媒，使用所述之氯化鐵及多價銻化合物之混合物，明顯地縮短脫去氯化氫反應時間。而且，對於一些實施例，氯化烷烴基質開始明顯轉化成烯烴產物係於比在僅使用氯化鐵以催化脫去

氯化氫反應時發生明顯轉化之溫度低30℃至60℃之溫度下發生。

對於一些實施例，於烯烴產物之形成期間(或於脫去氯化氫反應期間)，氯化鐵及多價銻化合物係各自獨立以催化量存在。對於一些實施例，多價銻化合物於各情況中係以基於1,1,1,2,3-五氯丙烷重量之0.01重量%至10重量%、或0.1重量%至2重量%含量存在；及氯化鐵於各情況中係以基於1,1,1,2,3-五氯丙烷重量之0.01重量%至10重量%、或0.1重量%至5重量%含量存在。

根據本發明之一些實施例，氯化烷烴基質之脫去氯化氫係在液相中進行。對於一些其他實施例，當氯化烷烴基質為1,1,1,2,3-五氯丙烷及烯烴產物為1,1,2,3-四氯丙烯時，1,1,1,2,3-五氯丙烷之脫去氯化氫(為了形成1,1,2,3-四氯丙烯)係於50℃至200℃、或100℃至165℃之溫度下進行。

對於一些實施例，脫去氯化氫反應係於至少0.6 psia之壓力下進行。對於一些其他實施例，脫去氯化氫反應係於0.6 psia至215 psia、或1 psia至115 psia之壓力下進行。使用諸如至少100 psia之相對高的壓力，使得氯化氫連產物之回收更為容易。對於一些實施例，使用負壓脫去氯化氫反應壓力(諸如至少0.6 psia)。對於一些其他實施例，會避免負壓脫去氯化氫反應壓力。對於一些實施例，雖然無意受任何理論約束，及基於目前在手邊的證據，認為脫去氯化氫反應進行之壓力不會顯著影響諸如1,1,1,2,3-五氯丙烷之氯化烷烴基質之脫去氯化氫。

對於本發明之一些實施例，用於脫去氯化氫反應中之觸媒混合物中氯化鐵相對多價銻化合物之重量比可諸如自1000:1至1:1000{FeCl₃：多價銻化合物}、諸如自1000:1至1:1000{FeCl₃：(五價銻化合物及視需要選用之三價銻化合物)}、諸如自1000:1至1:1000{FeCl₃：(五氯化銻及視需要選用之三氯化銻)}改變。

當氯化烷烴基質為1,1,1,2,3-五氯丙烷及烯烴產物為1,1,2,3-四氯

丙烯時，對於一些實施例，在氯化鐵及多價銻化合物的存在下之1,1,1,2,3-五氯丙烷之加熱(爲了形成1,1,2,3-四氯丙烯)係於隨後之條件下進行：50℃至200℃、或100℃至165℃之溫度；及0.6 psia至215 psia、或0.6 psia至115 psia之壓力。

當氯化烷烴基質爲1,1,1,2,3-五氯丙烷及烯烴產物爲1,1,2,3-四氯丙烯時，在氯化鐵及多價銻化合物(爲形成1,1,2,3-四氯丙烯)的存在下之1,1,1,2,3-五氯丙烷之加熱係利用1000:1至1:1000之氯化鐵相對多價銻化合物之莫耳比進行。

具適宜設計以容納脫去氯化氫反應及反應物物質、多價銻化合物、氯化鐵、反應混合物、及由反應生成之產物、連產物及副產物(諸如氯化氫與1,1,2,3-四氯丙烯)之溫度、壓力及腐蝕性環境之任何反應器可用於進行氯化烷烴基質之脫去氯化氫以形成對應烯烴產物。適宜反應器設計之實例包括由諸如耐腐蝕性材料之適宜建構材料製成之立式圓柱形容器或管式(諸如塞式流動)反應器。適宜建構材料包括碳鋼、玻璃(諸如內襯玻璃之鋼容器)、鎳、鎳合金、鋁、氫氟碳化合物聚合物(諸如內襯HALAR或內襯鐵氟龍之容器，諸如，內襯聚四氟乙烯之容器)。

脫去氯化氫反應器可具有一或多個用於不斷攪動(或攪拌)反應介質之攪動器以達成氯化烷烴基質與多價銻化合物及氯化鐵之間之緊密且適當之接觸、及提供反應混合物與熱交換表面之適當接觸使能夠適當溫度控制。於反應器中之攪動(或攪拌)可利用習知且爲相關技藝認可之由適宜耐腐蝕性建構材料製成之攪動器、靜態混合器、循環回路等等來達成。用於反應之熱可由內部或外部施加至反應器，或者，可藉由加熱氯化烷烴基質而施加。

對於一些實施例，脫去氯化氫反應係在液相中且於實質上乾燥條件下進行，此乃因對於一些實施例水於反應器(或反應區段)中之存

在會導致多價銻化合物及/或氯化鐵中任一者之滅活化。水於反應器(或反應區段)中之存在會導致生成鹽酸，對於一些實施例，此歸因於水與氯化鐵、多價銻氯化物化合物、及/或氯化氫連產物之反應所致。對於一些實施例，鹽酸為非所欲副產物，其會導致腐蝕容器、管路、泵及其他設備，而將要求使用由較昂貴的可耐抗鹽酸之材料製成之設備。

就脫去氯化氫反應而言，對於一些實施例，加入至反應器(或反應區段)之諸如氯化烷烴基質、多價銻化合物、氯化鐵、視需要選用之溶劑等等之反應物(或反應組分)實質上乾燥，諸如，包含小於0.1重量%之水。反應物及反應介質包含小於1000 ppm之水，對於一些其他實施例，諸如，包含5至1000 ppm之水。根據一些實施例，在該製程開始之前已存在於反應器中之水(或例如歸因於製程中斷所致，而於隨後進入反應器之水)可藉由利用實質上乾燥氣體或經乾燥之氣體(諸如乾燥氮氣、氯化氫或氯氣)沖洗反應器而除去。

對於一些實施例，依照目前所述製程進行之脫去氯化氫反應之反應時間可改變，且可取決於各種參數，諸如反應進行之溫度、使用的多價銻氯化物及氯化鐵之用量及比例、反應容器之類型、及期望之氯化烷烴基質之轉化程度等等。當反應係以分批模式進行時，對於一些實施例，脫去氯化氫的反應時間可自0.25至12小時、或自0.5至5小時改變。

對於一些實施例，脫去氯化氫反應可以分批方法、連續方法、或其組合(諸如組合分批方法及連續方法)進行。

根據一些實施例，當脫去氯化氫反應係以連續模式進行時，進入至反應器中之反應物的流量、反應溫度、反應壓力、及自反應器抽出之流出物之體積流量係經選擇以亦達成期望之氯化烷烴基質轉化成對應烯烴產物之轉化程度。當以連續模式進行時，對於一些實施例，

平均滯留時間可自0.25至12小時、或自0.5至5小時改變。根據一些實施例，平均滯留時間係定義為反應器體積除以脫去氯化氫反應器中氯化烷烴基質之流速。

就分批及連續模式二者而言，及根據一些實施例，脫去氯化氫反應器係與額外製程設備相關聯，諸如，諸如藉由加熱氯化烷烴基質或藉由加熱反應器中之旋管對反應區段提供熱之加熱設備(或構件)、控制自反應器移除之氣體及流出物之溫度之熱交換器構件(在需要之情況下)、氣態流出物洗滌器、固體-液體分離器、及處理氯化氫連產物廢氣之蒸餾塔(主要產物(即，烯烴產物)與任何副產物之分離、及連同液態重質副產物一起抽出之觸媒之分離)。

就本發明之脫去氯化氫反應之一些實施例而言，對於一些實施例，氯化氫連產物流出物(通常呈氣態物流形式)係自反應器頂部移除及若需要則自帶有該流出物之任何未冷凝有機物質(諸如烯烴產物及/或氯化烷烴基質)分離出來。根據一些其他實施例，所得的回收氯化氫實質上無水且可係：(a)進一步純化及用於(或銷售用於)其他應用中；或(b)溶解於水中及呈鹽酸形式銷售；或(c)利用諸如氫氧化鈉之鹼清洗，以中和氯化氫。對於一些實施例，所得鹼金屬氯化物鹽(諸如氯化鈉)可以環境上接受的方式處置，或就氯化鈉而言，可用作氯-鹼電解池電路之原料。

根據本發明之脫去氯化氫反應之一些實施例，對於一些實施例，包含粗製烯烴產物(諸如1,1,2,3-四氯丙烯)之產物流流出物係自反應器移除且可視需要在分離帶有該流出物之任何固體觸媒組分(若需要)之後傳送至包含一或多個蒸餾塔(取決於產物流之組成及蒸餾塔之設計)之蒸餾區段。對於一些實施例，來自蒸餾區段之副產物係經再循環至該製程或以環境上接受的方式處置。根據一些實施例，回收之多價銻化合物係視需要經再循環回至該製程中。對於一些實施例，實

質上純的烯烴產物(諸如1,1,2,3-四氯丙烯)係自蒸餾區段(對於一些實施例)獲得。對於一些實施例，所謂「實質上純的烯烴產物」意指所收集或單離之物質包含基於所收集(或單離)之物質總重量之至少90重量%、或至少95重量%、或至少99重量%、或至少99.5重量%、或至少99.9重量%之烯烴產物。

對於一些實施例，本發明之各種方法之烯烴產物包含一或多種多價銻化合物及為粗製烯烴產物。對於一些實施例，粗製烯烴產物可在視需要自粗製烯烴產物移除諸如三氯化鐵之鐵氯化物之後用於諸如氫氟化反應之其他下游反應中。

根據本發明之一些實施例，提供一種藉由包括隨後之製程形成1,1,2,3-四氯丙烯之方法：於第一反應中，形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及五價銻化合物之粗產物；及於第二反應中，在氯化鐵的存在下加熱該第一反應之粗產物，以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

對於一些其他實施例，形成1,1,2,3-四氯丙烯之該方法包括：(a)於第一反應中，使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及五價銻化合物之粗產物；及(b)於第二反應中，在氯化鐵的存在下加熱該粗產物，藉此形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

對於一些實施例，第一反應係依照如本文中先前已經描述之氯化反應進行，該氯化反應涉及使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之產物。對於一些實施例，第二反應係依照如本文中先前已經描述之脫去氯化氫反應進行，該脫去氯化氫反應涉及在氯化鐵及包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下加熱諸如1,1,1,2,3-五氯丙烷之氯化烷烴基質，藉此形成包含諸如1,1,2,3-四氯丙烯之烯烴產物之產物。

對於一些實施例，氯來源係選自如本文中先前已經描述之氯氣(Cl_2)及/或硫酰氯(SO_2Cl_2)。

對於一些實施例，五價銻化合物可包括一或多種以如本文中先前已經描述之式(I)表示之五價銻化合物。對於一些實施例，五價銻化合物包括五氯化銻。

對於一些額外實施例，第一反應之多價銻化合物可視需要進一步包括一或多種三價銻化合物。對於一些實施例，三價銻化合物可包括一或多種以如本文中先前已經描述之式(II)表示之三價銻化合物。對於一些實施例，三價銻化合物包括三氯化銻。

基於非限制性說明之目的，根據本發明之一些實施例，參照圖1來描述藉由第一反應及第二反應製備1,1,2,3-四氯丙烯之方法，其中該第一反應之粗產物係於第二反應中在氯化鐵的存在下進行加熱。參照圖1，描繪一種製程總成3，其包括氯化反應器11及脫去氯化氫反應器14。經由諸如管道17之一或多個管道，將1,1,1,3-四氯丙烷、氯來源、及包括五價銻化合物(及/或如本文中先前已經描述之五價銻化合物之前驅物)之多價銻化合物引入至氯化反應器11中。反應組分可共同及/或在不同時間點以任何適宜順序引入至氯化反應器11中。

於氯化反應器11中，進行第一反應，其中1,1,1,3-四氯丙烷係在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應。於氯化反應器11中之第一反應導致形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、五價銻化合物、及視需要之一或多種其他多價銻化合物之粗產物。如本文中先前已經描述，當三價銻化合物存在於諸如於反應器11中進行之第一反應中時，三價銻化合物之至少一部分在氯來源的存在下轉化為對應五價銻化合物。

對於一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷、氯來源、及包括五價銻化合物之多價銻化合物係以依照本文中先前已經提供之描述之水平(或

含量)維持於氯化反應器11中。對於一些實施例，氯化反應係在氯化反應器11中以0.2:1至1.5:1或0.2:1至1.1:1之氯氣(Cl_2)相對1,1,1,3-四氯丙烷莫耳比、及以催化量之多價銻化合物進行。對於一些實施例，多價銻化合物可如本文中先前已經描述之呈非負載形式(諸如呈液體形式)及/或呈負載形式(諸如負載於固體擔體上)存在於氯化反應器11中。

對於一些實施例，氯化反應器11可配備有用於混合氯化反應器之內容物之諸如葉輪之攪動組件(未顯示)。對於一些其他實施例，氯化反應器11可配備有一或多個內部熱交換器及/或一或多個外部熱交換器(未顯示)以達成控制氯化反應器之內容物之溫度之目的。

對於一些實施例，氯化反應係在氯化反應器11中依照如本文中先前已經提供之描述進行。對於一些實施例，氯化反應係在氯化反應器11中於至少40°C，諸如40°C至200°C之溫度、及至少1 psia、諸如1 psia至500 psia之壓力下進行。

對於一些實施例，於氯化反應器11中進行之第一反應導致形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及氯化氫(HCl)之粗產物。對於一些實施例，氯化氫係呈氣態形式生成，及自氯化反應器11經由諸如管道20之一或多個適宜管道移除。對於一些實施例，氯化氫可經由管道20傳送以供處置且/或傳送至一或多個如本文中先前已經描述之處理設備，諸如一或多個洗滌器(未顯示)，或進一步純化及用於(或銷售用於)其他應用中。

對於一些實施例，形成於氯化反應器11中之粗產物包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、一或多種五價銻化合物(諸如五氯化銻)、視需要選用之一或多種三價銻化合物(諸如三氯化銻)、及1,1,1,3-四氯丙烷。對於一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷係以基於粗產物總重量之小於1重量%的量存在於第一反應之粗產物中。

形成於氯化反應器11中之粗產物(包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及一或多種五價銻化合物)係經由諸如管道23之一或多個適宜管道傳送至脫去氯化氫反應器14。於脫去氯化氫反應器14中，第二反應係藉由在氯化鐵的存在下加熱該粗產物(來自第一反應)進行，以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

對於一些實施例，脫去氯化氫反應器14可配備有用於混合脫去氯化氫反應器內容物之諸如葉輪之攪動組件(未顯示)。對於一些其他實施例，脫去氯化氫反應器14可配備有一或多個內部熱交換器及/或一或多個外部熱交換器(未顯示)以達成控制脫去氯化氫反應器內容物之溫度之目的。

對於一些實施例，於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應係依照如本文中先前已經提供之關於自1,1,1,2,3-五氯丙烷形成諸如1,1,2,3-四氯丙烯之烯烴產物之方法之描述進行。根據一些實施例，第二反應係在脫去氯化氫反應器14中於至少50°C，諸如50°C至200°C之溫度、及至少0.6 psia、諸如0.6 psia至215 psia之壓力下進行。對於一些其他實施例，第二反應係在脫去氯化氫反應器14中以1000:1至1:1000之氯化鐵相對多價銻化合物莫耳比進行。

對於一些實施例，氯化鐵可經由諸如管道26之一或多個適宜管道定期或持續性地引入至脫去氯化氫反應器14中。

對於一些實施例，於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應導致共同生成氯化氫(HCl)。對於一些實施例，氯化氫係呈氣態氯化氫形式形成，其係藉由諸如管道29之一或多個適宜管道自氯化反應器14移除。對於一些實施例，氯化氫可經由管道29傳送以供處置且/或傳送至一或多個如本文中先前已經描述之處理設備，諸如一或多個洗滌器(未顯示)，或進一步純化及用於(或銷售用於)其他應用中。

對於一些實施例，由在脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應

形成、且包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物可(諸如)經由管道32自脫去氯化氫反應器14移除，且傳送至貯存及/或額外製程步驟，諸如純化及/或單離處理步驟。

對於一些實施例，由第二反應形成之產物包含1,1,2,3-四氯丙烯、五氯化銻、及三氯化銻，及該方法進一步包括蒸餾該產物，藉此形成：(i)包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、五氯化銻、三氯化銻之底部產物。若存在於第二反應之產物及(蒸餾之)底部產物中，對於一些實施例，五氯化銻係以小於100 ppm(以重量計)的量存在。對於一些實施例，諸如閃蒸設備之進其他蒸餾設備係用於在蒸餾如本文中更詳細描述之第二反應之產物之前移除氯化鐵。

對於一些實施例，將底部產物(其包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻)之至少一部分引入至第一反應中。

進一步參照圖1，在脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應的產物(其包含1,1,2,3-四氯丙烯、五氯化銻、及三氯化銻)係經由管道32傳送至第一蒸餾塔35，其中該產物經歷蒸餾。於第一蒸餾塔35中之該產物之蒸餾導致形成：(i)包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物，其係自第一蒸餾塔35經由管道38移除；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、視需要選用之五氯化銻、及三氯化銻之底部產物，其係自第一蒸餾塔35經由管道41移除。包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物可經由管道38傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至進一步之處理步驟，諸如進一步之純化及/或單離步驟。

對於一些實施例，基於移除氯化鐵之目的，而在脫去氯化氫反應器14與蒸餾塔35之間與管道32呈直線地包含諸如閃蒸設備之進一步之蒸餾設備(未顯示)，以防止引入氯化鐵至蒸餾塔35中。

對於一些實施例，自第一蒸餾塔35經由管道41移除之包含

1,1,1,2,3-五氯丙烷、五氯化銻、及三氯化銻之底部產物之至少一部分係經由管道44傳送且引入至第一反應中，該第一反應係在氯化反應器11中進行。雖然無意受任何理論約束，咸信引入至氯化反應器11中第一反應之於底部產物中之三氯化銻之至少一部分係在於氯化反應器11中存在之氯來源的存在下轉化成五氯化銻。

根據本發明之一些實施例，第二反應係於使得產物之至少一部分轉化成包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物之溫度及壓力下進行。本發明之方法因而進一步包括：(i)自第二反應移除包含汽態之1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物；及(ii)冷凝自第二反應移除之汽態產物為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之液態產物。對於一些實施例，汽態產物之形成、及其之移除及冷凝稱為反應性蒸餾製程，對於一些其他實施例，該反應性蒸餾製程係連續進行的。

基於非限制性說明本發明實施例之目的，進一步參照圖1，其中進行第二反應以形成汽態產物，將該汽態產物移除及冷凝。於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應係於使得產物之至少一部分轉化成包含1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物之溫度及壓力下進行。對於一些實施例，該溫度及壓力可選自如本文中先前已經論述之其等溫度、壓力及範圍。對於一些實施例，第二反應係於50°C至200°C之溫度、及0.6 psia至215 psia之壓力下進行。

包含1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物係經由諸如管道29之一或多個適宜管道自第二反應及脫去氯化氫反應器14移除。對於一些實施例，當汽態產物係經由管道29移除時，第二反應之產物並非係經由管道32移除。對於一些其他實施例，當汽態產物係經由管道29移除時，第二反應器之產物之部分亦係經由管道32移除。對於本發明之一些實施例，反應器14係經定期清洗以經由一或多個管道(未顯示)自其移除諸如(但不限於)廢鐵化合物之廢物質。

包含1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物係經由管道29傳送且傳送至冷凝器47中。於冷凝器47中，汽態產物經冷凝為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之液態產物。包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之冷凝液態產物係經由一或多個適宜管道(諸如，經由管道50)自冷凝器47移除。對於一些實施例，冷凝液態產物可經由管道50傳送至貯存槽(未顯示)，且/或傳送至進一步之製程步驟，諸如單離及/或純化步驟。對於一些實施例，冷凝液態產物係自冷凝器47移除且經由管道50傳送至第一蒸餾塔35，其中冷凝液態產物係經蒸餾以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物，該頂部產物係自第一蒸餾塔35移除且經由管道38傳送，及包含其他物質之底部產物，該底部產物係自第一蒸餾塔35移除且經由管道41傳送。

如本文中先前已經論述，對於一些實施例，於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應導致氣態氯化氫(HCl)之共同生成。對於一些實施例，氣態氯化氫係自脫去氯化氫反應器14移除且經由管道29傳送並傳送至冷凝器47中。對於一些實施例，冷凝器47係於使得經由管道29引入其中之氣態氯化氫不冷凝之條件下操作。對於一些實施例，氣態氯化氫因而通過冷凝器47及經由管道30自其移除。

對於一些實施例，形成於脫去氯化氫反應器14中之第二反應汽態產物包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯、汽態1,1,1,2,3-五氯丙烷、汽態五氯化銻、及汽態三氯化銻。對於一些實施例，該多組分汽態產物係經由管道29自第二反應及脫去氯化氫反應器14移除且經由管道29傳送至冷凝器47中。於冷凝器47中，多組分汽態產物係經冷凝為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯、液態1,1,1,2,3-五氯丙烷、液態五氯化銻、及液態三氯化銻之多組分液態產物。對於一些實施例，冷凝多組分液態產物係自冷凝器47移除且經由管道50傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至進一步之製程步驟，諸如單離及/或純化步驟。

對於一些實施例，冷凝之多組分液態產物係自冷凝器47移除且經由管道50傳送至第一蒸餾塔35。於第一蒸餾塔35中，冷凝之多組分液態產物經蒸餾以形成：(i)包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、三氯化銻、及五氯化銻之底部產物。包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物係自第一蒸餾塔35移除且經由管道38傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至如本文中先前已經描述之進一步之製程步驟。底部產物係自第一蒸餾塔35移除且經由管道41傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至如本文中先前描述之進一步之製程步驟。對於一些實施例，自第一蒸餾塔35經由管道41移除之底部產物之至少一部分係經由管道44傳送至氯化反應器11，其中該底部產物係引入至如本文中先前已經描述之第一反應中。

對於一些實施例，自第一蒸餾塔35經由管道38移除之包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物係經由管道38傳送至第二蒸餾塔53。對於一些實施例，自第一蒸餾塔35移除之頂部產物包含1,1,2,3-四氯丙烯及一或多種具有低於1,1,2,3-四氯丙烯沸點之沸點之物質(其稱為輕質物質(lights))。對於一些實施例，輕質物質包含1,1,3,3-四氯丙烯、1,1,3-三氯丙烯、及/或1,1,1,3-四氯丙烷。於第二蒸餾塔53中之頂部產物之蒸餾導致形成：(i)包含輕質物質之第二頂部產物及(ii)包含純化1,1,2,3-四氯丙烯之第二底部產物，該第二底部產物係自第二蒸餾塔53移除且經由管道59傳送。對於一些實施例，包含輕質物質之第二頂部產物係經由管道56傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至進一步之製程步驟且/或以供處置。對於一些實施例，包含純化1,1,2,3-四氯丙烯之第二底部產物係經由管道59傳送至貯存槽(未顯示)及/或進一步之製程步驟。

對於一些實施例，涉及藉由第一反應及第二反應(其中第一反應之粗產物係在第二反應中於氯化鐵的存在下進行加熱)製備1,1,2,3-四

氯丙烯之本發明之方法係以分批方法及/或連續方法進行。

對於一些實施例，涉及藉由第一反應及第二反應(其中第一反應之粗產物係在第二反應中於氯化鐵的存在下進行加熱)製備1,1,2,3-四氯丙烯之本發明之方法包括依照本文中先前已經提供之描述藉由使四氯化碳在鐵氯化物、鐵金屬、及磷酸三烷酯的存在下與乙烯反應形成1,1,1,3-四氯丙烷(其係用於第一反應中)。

根據本發明之一些實施例，1,1,2,3-四氯丙烯係由包括隨後之製程製備：於第一反應中，形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之粗產物；蒸餾該粗產物以形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之底部產物；將氯來源引入至底部產物中，以將三氯化銻之至少一部分轉化成五氯化銻，藉此形成經改質之底部產物；及於第二反應中，在氯化鐵的存在下加熱該經改質之底部產物，以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

對於一些其他實施例，形成1,1,2,3-四氯丙烯之方法包括：(a)於第一反應中，使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五氯化銻之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,1,3-四氯丙烯、五氯化銻、及三氯化銻之粗產物；(b)蒸餾該粗產物，藉此形成：(i)包含1,1,1,3-四氯丙烷及五氯化銻之頂部產物、及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之底部產物；(c)將氯來源引入至底部產物中，藉此將三氯化銻之至少一部分轉化成五氯化銻，藉此形成經改質之底部產物；及(d)於第二反應中，在氯化鐵的存在下加熱該經改質之底部產物，藉此形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

對於一些實施例，第一反應係依照如本文中先前已經描述之氯化反應進行，該氯化反應涉及使1,1,1,3-四氯丙烷在包括諸如五氯化銻之五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之產物。對於一些實施例，第二反應係依照如本文中先前已經描述之脫去氯化氫反應進行，該脫去氯化氫反應涉及

在氯化鐵及包括諸如五氯化銻之五價銻化合物之多價銻化合物的存在下加熱諸如1,1,1,2,3-五氯丙烷之氯化烷烴基質，藉此形成包含諸如1,1,2,3-四氯丙烯之烯烴產物之產物。

對於一些實施例，氯來源係選自如本文中先前已經描述之氯氣(Cl_2)及/或硫酰氯(SO_2Cl_2)。

對於一些實施例，五價銻化合物可進一步包括一或多種以如本文中先前描述之式(I)表示之五價銻化合物。

對於一些額外之實施例，第一反應可視需要進一步包括一或多種三價銻化合物。對於一些實施例，三價銻化合物可包括一或多種以如本文中先前描述之式(II)表示之三價銻化合物。對於一些實施例，三價銻化合物包括三氯化銻。

基於非限制性說明之目的，參照圖2描述藉由第一反應及第二反應製備1,1,2,3-四氯丙烯之方法，其中，根據本發明之一些實施例，使藉由蒸餾第一反應之粗產物獲得之經改質之底部產物在第二反應中於存在氯化鐵下進行加熱。參照圖2，描繪一種包括氯化反應器11及脫去氯化氫反應器14之製程總成5。經由諸如管道17之一或多個管道，將1,1,1,3-四氯丙烷、氯來源、及包括五氯化銻(及/或如本文中先前描述之五氯化銻之前驅物)之五價銻化合物引入至氯化反應器11中。反應組分可共同且/或於不同時間點以任何適宜順序引入至氯化反應器11中。

於氯化反應器11中，進行第一反應，其中使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五氯化銻之五價銻化合物的存在下與氯來源反應。於氯化反應器11中之第一反應導致形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,1,3-四氯丙烷、五氯化銻、及三氯化銻之粗產物。

對於一些實施例，1,1,1,3-四氯丙烷、氯來源、及包括五氯化銻之五價銻化合物係以依照本文中先前提供之描述之水平(或量)維持於

氯化反應器11中。對於一些實施例，第一反應(或氯化反應)係在氯化反應器11中以0.2:1至1.5:1或0.2:1至1.1:1之氯氣(Cl_2)相對1,1,1,3-四氯丙烷之莫耳比、及以催化量之五價銻化合物進行。

對於一些實施例，氯化反應器11可配備有用於混合氯化反應器內容物之諸如葉輪之攪動組件(未顯示)。對於一些其他實施例，氯化反應器11可配備有一或多個內部熱交換器及/或一或多個外部熱交換器(未顯示)以達成控制氯化反應器內容物之溫度之目的。

對於一些實施例，第一(或氯化)反應係於氯化反應器11中依照如本文中先前提供之描述進行。對於一些實施例，第一(或氯化)反應係於氯化反應器11中於至少 40°C ，諸如 40°C 至 200°C 之溫度、及至少1 psia，諸如1 psia至500 psia之壓力下進行。

對於一些實施例，於氯化反應器11中進行之第一反應導致形成粗產物及氯化氫(HCl)。對於一些實施例，氯化氫係呈氣態形式生成，及自氯化反應器11經由諸如管道20之一或多個適宜管道移除。對於一些實施例，氯化氫可經由管道20傳送以供處置且/或傳送至一或多個如本文中先前描述之處理設備，諸如一或多個洗滌器(未顯示)，或進一步純化及用於(或銷售用於)其他應用中。

形成於氯化反應器11中之粗產物(其包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,1,3-四氯丙烷、五氯化銻、及三氯化銻)係經由諸如管道23之一或多個適宜管道傳送至第一蒸餾塔62。於第一蒸餾塔62中，第一反應之粗產物經蒸餾以形成：(i)包含1,1,1,3-四氯丙烷及五氯化銻之頂部產物；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之底部產物。

對於一些實施例，頂部產物係自第一蒸餾塔62移除且經由管道65傳送至貯存槽(未顯示)及/或一或多個額外製程步驟，諸如單離及/或純化步驟。對於一些實施例，將包含1,1,1,3-四氯丙烷及五氯化銻之頂部產物之至少一部分引入至第一反應中。參照圖2，自第一蒸餾

塔62經由管道65移除之頂部產物之至少一部分係經由管道68傳送且引入至氯化反應器11中之第一反應中。

進一步參照圖2，底部產物係自第一蒸餾塔62移除且經由管道71傳送。對於一些實施例，氯來源係經由與管道71交叉之管道74引入至底部產物中。氯來源在其經由管道71時引入至底部產物中，導致三氯化錒之至少一部分轉化成五氯化錒，藉此形成經改質之底部產物。對於一些實施例，經改質之底部產物包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、五氯化錒、及視需要選用之三氯化錒。

對於一些實施例，經改質之底部產物實質上不含引入至底部產物中之氯來源。對於一些實施例，期望減小經改質之底部產物中氯來源的量至最低或消除，此乃因氯來源會干擾所欲1,1,2,3-四氯丙烯產物之形成。對於一些實施例，經改質之底部產物包含小於1000 ppm之引入至底部產物中之氯來源。

經改質之底部產物進一步經由管道71傳送，經由與管道74之交叉點，及引入至脫去氯化氫反應器14中，於脫去氯化氫反應器14中進行第二反應。

對於一些實施例，第二反應係於圖2之脫去氯化氫反應器14中依照本文中先前關於圖1提供之描述進行。於脫去氯化氫反應器14中，第二反應係藉由在氯化鐵的存在下加熱經改質之底部產物(自蒸餾第一反應之粗產物獲得)進行，以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

對於一些實施例，圖2之脫去氯化氫反應器14可配備有用於混合脫去氯化氫反應器之內容物之諸如葉輪之攪動組件(未顯示)。對於一些其他實施例，脫去氯化氫反應器14可配備有一或多個內部熱交換器及/或一或多個外部熱交換器(未顯示)以達成控制脫去氯化氫反應器內容物之溫度之目的。

對於一些實施例，於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應係

依照如本文中先前針對自1,1,1,2,3-五氯丙烷形成諸如1,1,2,3-四氯丙烯之烯烴產物之方法提供之描述進行。根據一些實施例，第二反應係在圖2之脫去氯化氫反應器14中於至少50°C，諸如50°C至200°C之溫度、及至少0.6 psia，諸如0.6 psia至215 psia之壓力下進行。對於一些其他實施例，第二反應係在圖2之脫去氯化氫反應器14中以1000:1至1:1000之氯化鐵相對多價銻化合物莫耳比進行。

對於一些實施例，氯化鐵係定期或持續性地經由諸如管道26之一或多個適宜管道引入至脫去氯化氫反應器14中。

對於一些實施例，於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應導致氯化氫(HCl)之共同生成。對於一些實施例，氯化氫係呈氣態氯化氫形式形成，其係自氯化反應器14藉由諸如管道29之一或多個適宜管道移除。對於一些實施例，氯化氫可經由管道29傳送以供處置且/或如本文中先前描述傳送至一或多個處理設備，諸如一或多個洗滌器(未顯示)、或進一步純化及用於(或銷售用於)其他應用中。

對於一些實施例，自在脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應形成且包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物可自脫去氯化氫反應器14諸如經由管道32移除，且傳送至貯存及/或額外製程步驟，諸如純化及/或分離製程步驟。

對於一些實施例，自第二反應形成之產物包含1,1,2,3-四氯丙烯、五氯化銻、及三氯化銻，及該方法進一步包括蒸餾該產物，藉此形成：(i)包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之第二底部產物。對於一些實施例，第二底部產物可包含五氯化銻，五氯化銻若存在，則通常係以小於100 ppm(以重量計)之量存在。對於一些實施例，諸如閃蒸設備之進一步之蒸餾設備係用於在如本文中更詳細描述的第二反應之產物之蒸餾之前將氯化鐵移除。

對於一些實施例，將第二底部產物(其包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻)之至少一部分引入至第一反應中。

進一步參照圖2，在脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應之產物(包含1,1,2,3-四氯丙烯、五氯化銻、及三氯化銻)係經由管道32傳送至第二蒸餾塔35'，於第二蒸餾塔35'中，該產物經歷蒸餾。於第二蒸餾塔35'中，該產物之蒸餾導致形成：(i)包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物，其係自第二蒸餾塔35'經由管道38'移除；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之第二底部產物，其係自第二蒸餾塔35'經由管道41'移除。包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物可經由管道38'傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至進一步之製程步驟，諸如進一步之純化及/或單離步驟。

對於一些實施例，基於移除氯化鐵之目的，而與在脫去氯化氫反應器14與第二蒸餾塔35'之間之管道32成直線地包含諸如閃蒸設備之進一步之蒸餾設備(未顯示)，以防止引入氯化鐵至第二蒸餾塔35'中。

對於一些實施例，自第二蒸餾塔35'經由管道41'移除之包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之第二底部產物之至少一部分係經由管道44'傳送且引入至第一反應中，第一反應係在氯化反應器11中進行。雖然無意受任何理論約束，咸信引入至氯化反應器11中之第一反應之於第二底部產物中之三氯化銻之至少一部分係在存於氯化反應器11中之氯來源的存在下轉化成五氯化銻。

根據本發明之一些實施例，第二反應係在使得產物之至少一部分轉化成包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物之溫度及壓力下進行。則該方法進一步包括：(i)自第二反應移除包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物；及(ii)冷凝自第二反應移除之汽態產物為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之液態產物。對於一些實施例，汽態產物之形成、

及其移除及冷凝稱為反應性蒸餾製程，對於一些其他實施例，該反應性蒸餾製程係連續進行的。

基於非限制性說明本發明實施例之目的，進一步參照圖2，其中進行第二反應以形成汽態產物，將該汽態產物移除及冷凝。於脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應係於使得產物之至少一部分轉化成包含1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物之溫度及壓力下進行。對於一些實施例，該溫度及壓力可選自如本文中先前論述之其等溫度、壓力及範圍。對於一些實施例，第二反應係於50°C至200°C之溫度、及0.6 psia至215 psia之壓力下進行。

參照圖2，包含1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物係自第二反應及脫去氯化氫反應器14經由諸如管道29之一或多個適宜管道移除。對於一些實施例，當汽態產物係經由管道29移除時，第二反應之產物並非係經由管道32移除。對於一些其他實施例，當汽態產物係經由管道29移除時，第二反應之產物之部分亦係經由管道32移除。對於本發明之一些實施例，脫去氯化氫反應器14係經定期清洗以經由一或多個管道(未顯示)自其移除諸如(但不限於)廢鐵化合物之廢物質。

進一步參照圖2，包含1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物係經由管道29傳送且傳送至冷凝器47中。於冷凝器47中，汽態產物經冷凝為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之液態產物。包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之冷凝液態產物係自冷凝器47經由一或多個適宜管道(諸如經由管道50)移除。對於一些實施例，冷凝之液態產物可經由管道50傳送至貯存槽(未顯示)，且/或傳送至進一步之製程步驟，諸如單離及/或純化步驟。對於一些實施例，冷凝液態產物係自冷凝器47移除且經由管道50傳送至第二蒸餾塔35'，其中冷凝之液態產物經蒸餾以形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物，其係自第二蒸餾塔35'移除且經由管道38'傳送，及包含其他物質之第二底部產物，其係自第二蒸餾塔35'移除且經由

管道41'傳送。

如本文中先前論述且進一步參照圖2，對於一些實施例，如在脫去氯化氫反應器14中進行之第二反應導致氣態氯化氫(HCl)之共同生成。對於一些實施例，氣態氯化氫係自脫去氯化氫反應器14移除及經由管道29傳送且傳送至冷凝器47中。對於一些實施例，冷凝器47係於使得經由管道29引入其中之氣態氯化氫不冷凝之條件下操作。對於一些實施例，氣態氯化氫因而通過冷凝器47及經由管道30自其移除。

對於一些實施例及進一步參照圖2，形成於脫去氯化氫反應器14中之第二反應汽態產物包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯、汽態1,1,1,2,3-五氯丙烷、汽態五氯化銻、及汽態三氯化銻。對於一些實施例，該多組分汽態產物係自第二反應及脫去氯化氫反應器14經由管道29移除且經由管道29傳送至冷凝器47中。於冷凝器47中，多組分汽態產物經冷凝為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯、液態1,1,1,2,3-五氯丙烷、液態五氯化銻、及液態三氯化銻之多組分液態產物。對於一些實施例，冷凝之多組分液態產物係自冷凝器47移除且經由管道50傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至進一步之製程步驟，諸如單離及/或純化步驟。

對於一些實施例及進一步參照圖2，冷凝之多組分液態產物係自冷凝器47移除且經由管道50傳送至第二蒸餾塔35'中。於第二蒸餾塔35'中，冷凝之多組分液態產物經蒸餾以形成：(i)包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物；及(ii)包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、三氯化銻、及五氯化銻之第二底部產物。包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物係自第二蒸餾塔35'移除且經由管道38'傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至如本文中先前描述之進一步之製程步驟。第二底部產物係自第二蒸餾塔35'移除且經由管道41'傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至如本文中先前描述之進一步之製程步驟。對於一些實施例，自第二蒸餾塔35'經由管道41'移除之第二底部產物之至少一部分係經由管道44'傳送至

氯化反應器11中，於氯化反應器11中，該至少一部分係引入至如本文中先前描述之第一反應中。

進一步參照圖2，對於一些實施例，自第二蒸餾塔35'經由管道38'移除之包含1,1,2,3-四氯丙烯之第二頂部產物係經由管道38'傳送至第三蒸餾塔77中。對於一些實施例，自第二蒸餾塔35'移除之第二頂部產物包含1,1,2,3-四氯丙烯及一或多種具有低於1,1,2,3-四氯丙烯沸點之沸點之物質(其稱為輕質物質)。對於一些實施例，輕質物質包含1,1,3,3-四氯丙烯、1,1,3-三氯丙烯、及/或1,1,1,3-四氯丙烷。於第三蒸餾塔77中之第二頂部產物之蒸餾導致形成：(i)包含輕質物質之第三頂部產物及(ii)包含純化1,1,2,3-四氯丙烯之第三底部產物，該第三底部產物係自第三蒸餾塔77移除且經由管道83傳送。對於一些實施例，包含輕質物質之第三頂部產物係經由管道80傳送至貯存槽(未顯示)且/或傳送至進一步之製程且/或以供處置。對於一些實施例，包含純化1,1,2,3-四氯丙烯之第三底部產物係經由管道83傳送至貯存槽(未顯示)及/或進一步之製程步驟。

根據本發明之一些實施例，藉由第一反應及第二反應(其中藉由蒸餾第一反應之粗產物獲得之經改質之底部產物係在第二反應中於氯化鐵的存在下進行加熱)製備1,1,2,3-四氯丙烯之方法係以連續方法及/或分批方法進行。

對於一些實施例，涉及藉由第一反應及第二反應(其中，根據本發明之一些實施例，藉由蒸餾第一反應之粗產物獲得之經改質之底部產物係在第二反應中於氯化鐵的存在下進行加熱)製備1,1,2,3-四氯丙烯之本發明之方法包括依照本文中先前提供之描述藉由使四氯化碳在鐵氯化物、鐵金屬、及磷酸三烷酯的存在下與乙烯反應來形成1,1,1,3-四氯丙烷(其係用於第一反應中)。

本發明更特定言之係在隨後之實例中進行說明，該等實例僅欲

作為示例，此乃因熟習此項技藝者將明瞭本文中之許多修改及變化。

實例

實例1

本實例1證實本發明之非限制性實施例，其中，使用五氯化銻(SbCl_5)作為觸媒，於分批條件下製得1,1,1,2,3-五氯丙烷。

將1,1,1,3-四氯丙烷(147.1公克)及五氯化銻(0.5 mL)加入至250毫升(mL)三頸圓底燒瓶。250 mL三頸圓底燒瓶配備有氯氣入口、磁力攪拌棒、18英寸(45.72 cm)Vigreux管柱及連接至氫氧化鈉洗滌器之氣體出口。用隔熱布包覆反應燒瓶以保護反應免受紫外光影響，以抑制可能發生之任何自由基氯化。基於四氯丙烷反應物的量計，使用之五氯化銻的量表示為0.80重量%。藉助於加熱外罩，將燒瓶中之反應混合物加熱至70℃。以約0.32公克/分鐘速率添加20℃下之氯氣於反應混合物表面之下持續三小時。此後，停止氯氣進料及利用氮氣使反應容器脫氣。藉由氣相層析法(GC)分析粗製反應混合物。分析顯示該反應混合物包含以81.3%選擇率之1,1,1,2,3-五氯丙烷、及5重量%之1,1,1,3-四氯丙烷。四氯丙烷反應物之轉化率百分比經計算為95.1%。

實例2

本實例2證實本發明之非限制性實施例，其中，使用三氯化銻(SbCl_3)作為五氯化銻(SbCl_5)之前驅物，於分批條件下製得1,1,1,2,3-五氯丙烷。

除了使用143.5公克之1,1,1,3-四氯丙烷，使用0.90公克之三氯化銻(0.63重量%觸媒)及借助於加熱外罩將反應混合物加熱至120℃，遵循實例1之程序。於三小時的氯氣進料之後，停止氯氣之流入及利用氮氣使反應容器脫氣。藉由GC分析粗製反應混合物(159.5公克)及發現包含以89%選擇率製得之1,1,1,2,3-五氯丙烷及0.001重量%之1,1,1,3-四氯丙烷。四氯丙烷反應物之轉化率百分比經計算基本上為100%。

實例3

本實例3證實本發明之非限制性實施例，其中，使用三苯基銻($\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)作為二氯化三苯基銻($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$)之前驅物，於分批條件下製得1,1,1,2,3-五氯丙烷。

除了使用0.5公克之三苯基銻(0.35重量%之觸媒)，及歷時5.5小時時間添加氯氣，遵循實例2之程序。於完成氯氣添加之後，利用氮氣使反應容器脫氣。藉由GC分析粗製反應混合物及發現包含以81.2%選擇率製得之1,1,1,2,3-五氯丙烷。四氯丙烷反應物之轉化率百分比經計算基本上為100%。

對照例1

相較於上述實例1，進行本對照例1。於本對照例1中，在不存在諸如五氯化銻之多價銻化合物下使用無水氯化鐵作為觸媒。

除了使用無水氯化鐵(0.64公克)作為觸媒(0.45重量%之觸媒)，及將反應混合物加熱至70℃，遵循實例1之程序。歷時2.25小時時間添加氯氣進料(於20℃下)。於該時段結束時，停止氯氣饋入及利用氮氣使反應容器脫氣。藉由GC分析粗製反應混合物(132.4公克)及發現包含以58.7%選擇率製得之1,1,1,2,3-五氯丙烷、及0.039重量%之1,1,1,3-四氯丙烷。四氯丙烷之轉化率百分比經計算為99.9%。

實例4

本實例4證實本發明之非限制性實施例，其中1,1,1,2,3-五氯丙烷係於連續條件下製得。

在一公升錐形瓶(Erlenmeyer flask)中藉由利用磁力攪拌棒攪拌反應物30分鐘製得三氯化銻(8.94公克，0.8重量% SbCl_5 相當物)及1,1,1,3-四氯丙烷(1,458.2公克)之進料溶液。

將230.9公克之進料溶液加入至600-mL鎳200高壓釜。利用氮氣將高壓釜之內容物加壓至100 psig，加熱至80℃，及在溫度達到80℃時

將氯氣引入液體表面之下。於兩小時在100 psig下之氯氣添加之後，以2.01 g/min之總平均速率將額外進料溶液(584.2公克)泵送至該高壓釜中。持續進行氯氣添加(總計167公克)長達總計410分鐘。利用背壓調節器經由汲取管移去產物混合物及HCl以維持高壓釜中約180 mL之液面及約100 psig之壓力。於關閉後，收集得795.7公克粗製產物混合物，及藉由GC分析測得包含54.8重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷及44.3重量% 1,1,1,3-四氯丙烷。總轉化率為51.2%，針對於1,1,1,2,3-五氯丙烷之選擇率為99.1%。

實例5

本實例5證實本發明之一非限制性實施例，其中1,1,2,3-四氯丙烯係藉由兩步驟(第一反應-第二反應)連續分批製程製得。

於第一反應中，將1,1,1,3-四氯丙烷(143.5公克)加入至配備有熱電偶、磁力攪拌棒、氯氣入口及連接至氫氧化鈉洗滌器之18英寸(45.72 cm)Vigreux冷凝器之250 mL三頸圓底燒瓶。借助於加熱外罩，將四氯丙烷加熱至120°C，及添加0.05 mL五氯化銻至其。磁力攪拌該混合物一分鐘且接著將氯氣引入於反應混合物之表面之下持續16小時。經過13.66小時時，將額外進料之五氯化銻(0.20 mL)添加至該反應混合物，及氯氣之流入持續。於16小時的氯氣添加之後，停止氯氣之流入。獲得粗製1,1,1,2,3-五氯丙烷產物混合物，其包含87.59重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷及不可偵測到的1,1,1,3-四氯丙烷。

於第二反應中，使第一反應之粗製1,1,1,2,3-五氯丙烷產物混合物冷卻至20°C，利用氮氣脫氣以移除任何過量的氯氣。接著將0.60公克無水氯化鐵加入經冷卻之粗製產物混合物，以形成第二反應混合物，將該第二反應混合物加熱至165°C持續兩小時。在達到123°C之溫度後，第二反應混合物放出大量氣體，正如在氫氧化鈉洗滌器中鼓泡所證實。於兩小時結束時，使所得的後續粗製反應產物冷卻及藉由GC

分析。發現該粗製反應產物包含78.80重量%以86.2%選擇率製得之1,1,2,3-四氯丙烯、及0.03重量%之1,1,1,2,3-五氯丙烷。

對照例2

相較於上述實例5之第二反應，進行本對照例2。

將1,1,1,2,3-五氯丙烷(66.0公克)及無水氯化鐵(0.10公克)之混合物加入至配備有冷凝器、熱電偶、機械攪拌器及連接至水洗滌器之氣體出口之250 mL三頸圓底燒瓶。使用之氯化鐵觸媒的量為0.15重量%。歷時兩天時間如下加熱該反應混合物：150℃持續2.25小時，冷卻至室溫及於氮氣下貯存過夜，160℃持續3.17小時，及164℃持續2.75小時。所列舉的加熱時間包括自室溫或上一個設定點達成新的設定點時需要之時間。使反應混合物冷卻且接著於範圍自64℃至85℃之鍋體溫度(pot temperature)及120托(Torr)之壓力下進行真空閃蒸。藉由GC分析餾份(46.5公克)及發現包含以98.7%選擇率且以84.7%總產率製得之1,1,2,3-四氯丙烯。該餾份亦包含0.6重量%之1,1,1,2,3-五氯丙烷。五氯丙烷反應物之轉化率百分比經計算為99.4%。

實例6

本實例6證實本發明之一非限制性實施例，其中，使用氯化鐵及五氯化銻之組合作為觸媒，自1,1,1,2,3-五氯丙烷於分批條件下製得1,1,2,3-四氯丙烯。

在配備有磁力攪拌棒、連接至水洗滌器之冷凝器、熱電偶、及加熱外罩之100-mL三頸圓底燒瓶中，將五十公克(50 g) 1,1,1,2,3-五氯丙烷(具有96.94重量%純度)及0.1614 g無水氯化鐵(從Fisher Scientific獲得)、及25微升(μ L)五氯化銻(包含0.059 g五氯化銻，從Aldrich獲得)組合。攪拌該混合物及自室溫加熱至165℃。在達到130℃後，大量的氣體放出至水洗滌器且持續於該實驗之剩餘部分。於三小時後，使該混合物冷卻至室溫且接著取樣用於氣相層析分析。藉由GC分析測得

產物包含80.19重量%之1,1,2,3-四氯丙烯及16.74重量%之1,1,1,2,3-五氯丙烷(表示85.1%之莫耳轉化率)。

對照例3

本對照例3提供僅使用氯化鐵作為觸媒，自1,1,1,2,3-五氯丙烷分批製備1,1,2,3-四氯丙烯。

在配備有磁力攪拌棒、連接至水洗滌器之冷凝器、熱電偶、及加熱外罩之100-mL三頸圓底燒瓶中，將五十公克(50 g)1,1,1,2,3-五氯丙烷(具有96.21重量%純度)及0.1676 g無水氯化鐵(從Fisher Scientific獲得)組合。攪拌該混合物及自室溫加熱至165°C。於三小時後，使該混合物冷卻至室溫且接著取樣用於GC分析。藉由GC分析測得該產物包含44.41重量%之1,1,2,3-四氯丙烯及52.40重量%之1,1,1,2,3-五氯丙烷(表示50.4%之莫耳轉化率)。

對照例4

本對照例4提供一種僅使用氯化鐵作為觸媒自1,1,1,2,3-五氯丙烷分批製備1,1,2,3-四氯丙烯之描述。

在配備有Claisen配接器、熱電偶、磁力攪拌棒、連接至水洗滌器之冷凝器、及加熱外罩之50-mL圓底燒瓶中，將二十公克(20 g)1,1,1,2,3-五氯丙烷(具有96.21重量%純度)及0.20 g無水氯化鐵(從Fisher Scientific獲得)組合。攪拌該混合物及歷時兩天時間如下加熱：100°C (3.85小時)接著110°C (1.73小時)；冷卻至室溫及於氮氣下貯存整個週末，130°C (1.50小時)接著150°C (5.45小時)。所列舉的加熱時間包括自室溫或上一個設定點達成新的設定點時需要之時間。使該混合物(14.9 g)冷卻至室溫且接著取樣用於GC分析。藉由GC分析測得該產物包含99.35重量%之1,1,2,3-四氯丙烯及0.30重量%之1,1,1,2,3-五氯丙烷(表示99.56重量%之轉化率(相對於1,1,1,2,3-五氯丙烷之起始量))。

下表1提供對照例2及4、及實例4之匯總，目的係證實關於相較於僅使用氯化鐵作為觸媒(對照例2及4)，使用氯化鐵及五氯化銻之組合作為觸媒(實例4)自1,1,1,2,3-五氯丙烷製備1,1,2,3-四氯丙烯之本發明方法提供期望之反應時間及轉化率的組合。

表1

實例	觸媒	觸媒負載量 ⁽¹⁾	溫度， °C ⁽²⁾	加熱時間 ⁽³⁾	轉化率，% ⁽⁴⁾
對照例4	FeCl ₃	1重量%	150	12.53小時	99.56
對照例2	FeCl ₃	0.15重量%	164	8.17小時	99.40
4 ⁽⁵⁾	FeCl ₃	0.30重量%	165	2小時	99.99
	SbCl ₅	0.41重量%			

(1)觸媒負載量係基於1,1,1,2,3-五氯丙烷之重量計。

(2)術語「溫度，°C」意指反應之最大溫度。

(3)術語「加熱時間」意指自啟動加熱外罩至從反應容器移除加熱外罩之時間。

(4)轉化率百分比係藉由氣相層析分析測定。

(5)實例4之第二反應。

下表2提供對照例3及實例6之匯總，目的係證實：當反應係於相同溫度(亦即，165°C)、時間(亦即，3小時)、及觸媒負載量(亦即，總計0.33重量%)下進行時，關於相較於僅使用氯化鐵作為觸媒(對照例3)，使用氯化鐵及五氯化銻之組合作為觸媒(實例6)自1,1,1,2,3-五氯丙烷製備1,1,2,3-四氯丙烯之本發明方法提供期望之反應時間及轉化率的組合。

表2

實例	觸媒	觸媒負載量 ⁽¹⁾	溫度， °C ⁽²⁾	加熱時間 ⁽³⁾	轉化率，% ⁽⁴⁾
對照例 3	FeCl ₃	0.33重量%	165	3小時	50.5
6	FeCl ₃ SbCl ₅	0.32重量% 0.10重量%	165	3小時	85.2

(1)、(2)、(3)、及(4)係如表1所述。

實例7

本實例7證實本發明之一非限制性實施例，其中1,1,2,3-四氯丙烯係於連續條件下製得。

將粗製1,1,1,2,3-五氯丙烷(157.8公克，具有約100 mL之體積，98.4重量%，包含0.46重量% SbCl₅)及無水氯化鐵(0.1730公克)加入至250-mL三頸圓底燒瓶。該250-mL三頸圓底燒瓶係配備有機械攪拌器、加料漏斗、Claisen配接器、熱電偶、及蒸餾設備(其包括蒸餾頭、冷凝器、及蒸餾接收器)。離開冷凝器之氣體係經引導至排放至水洗滌器之真空泵中。將該三頸圓底燒瓶及蒸餾設備置於真空(650托)下及經由加熱外罩加熱至164至169°C鍋體溫度。於達成約80%轉化率(藉由測量水洗滌器中之增重而測定)後，歷時271分鐘時間將額外粗製1,1,1,2,3-五氯丙烷(486.0公克，具有約300 mL之體積)逐滴添加至三頸圓底燒瓶之內容物以維持恆定鍋液面(pot level)同時自蒸餾設備收集粗製1,1,2,3-四氯丙烯餾份。收集總計376.5公克粗製餾份產物，及經測得(藉由GC分析)包含92.9重量% 1,1,2,3-四氯丙烯及6.5重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷。平均滯留時間為90 min(100 mL/(300 mL/271 min))。

實例8至10

本實例8至10證實本發明之非限制性實施例，其中粗製1,1,2,3-四氯丙烯係於改變之條件下連續製得。遵循實例7之程序，但氯化鐵進料係經改質。調節反應器壓力以改變反應器之溫度，而仍維持恆定鍋液面。實驗之結果匯總於下表3中。

表3

實例	觸媒負載 量重量% $\text{FeCl}_3^{(6)}$	觸媒負載 量重量% $\text{SbCl}_5^{(7)}$	溫度 ($^{\circ}\text{C}$) ⁽⁸⁾	壓力 (Torr) ⁽⁹⁾	滯留時間 (分鐘) ⁽¹⁰⁾	1,1,2,3- 四氯丙烯 (重量 %) ⁽¹¹⁾
8	0.30	0.46	165.0	650	102	93.5
9	0.10	0.46	117.5	100	96	68.9
10	0.28	0.46	120.0	100	84	70.4

(6)基於初始進料中粗製1,1,1,2,3-五氯丙烷之重量計。

(7)粗製1,1,1,2,3-五氯丙烷之分析濃度。

(8)進行反應之平均溫度。

(9)進行反應之平均壓力。

(10)平均滯留時間，其係依照本文實例7中所示之等式計算得。

(11)基於所收集粗製餾份產物之總重量計。

實例11

本實例11證實本發明之一非限制性實施例，其中針對依照實例4、7、8、9、及10製得之粗製1,1,2,3-四氯丙烯產物進行蒸餾。依照實例4製得粗製1,1,2,3-四氯丙烯產物之約重量10%，及依照實例7、8、9、及10製得粗製1,1,2,3-四氯丙烯產物之約90重量%，各情況中之重量百分比係以粗製1,1,2,3-四氯丙烯產物之總重量計。

使用隨後之組件組裝得蒸餾設備：500-mL三頸圓底燒瓶(其作為再沸器操作)；10-托盤、2.54 cm Oldershaw真空夾套蒸餾塔；2.54 cm

Oldershaw真空夾套進料口；包含115 cm 0.16" Pro-Pak™多孔鎳填料之2.54 cm Oldershaw真空夾套區段；連接至回流計時器之擺動式吊桶產物收取器(swinging bucket product takeoff)、及水冷卻之冷凝器。利用由自耦變壓器控制之加熱外罩加熱蒸餾設備。

使用具有壓力控制器之真空泵維持蒸餾設備於100托。歷時16小時時間使用蠕動泵將2.15公斤(kg)粗製1,1,2,3-四氯丙烯產物泵送至位於Oldershaw與填料塔區段之間之進料口處蒸餾設備之管柱中。依照本發明之一些實施例製得粗製1,1,2,3-四氯丙烯及藉由GC分析測得包含81.0重量% 1,1,2,3-四氯丙烯、17.7重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷、0.29重量% SbCl_3 、及0.9重量%未識別雜質。以2:1之回流比收集得量為1.61 kg之餾份產物。容許底部殘留物累積於再沸器中。一旦停止進料泵送及產物收集，則回流比降至1:1，及收集0.15 kg額外餾份。量為0.29 kg之殘餘物殘留在再沸器中。

藉由GC分析測得餾份產物包含99.65重量% 1,1,2,3-四氯丙烯，及藉由感應耦合電漿(ICP)分析測得含量小於10 ppmw(份/百萬份，以重量計)之銻。藉由GC分析測得再沸器殘餘物包含94.6重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷、及小於0.1重量%之1,1,2,3-四氯丙烯，及藉由ICP分析測得包含0.84重量%銻。針對於三氯化銻之濕化學分析顯示：小於0.02重量%之三氯化銻含於餾份產物中；0.66重量%之三氯化銻含於額外餾份中；及1.3重量%之三氯化銻含於再沸器殘餘物中。

實例12

本實例12證實本發明之一非限制性實施例，其中包含三氯化銻之再沸器殘餘物經再循環及用於形成1,1,1,2,3-五氯丙烷。

將來自實例11之再沸器殘餘物之等分試樣(具有約50 mL之體積)通過針筒過濾器以移除少量固形物。將所得的量為67.53公克(包含1.10重量%三氯化銻)之濾液與51.29公克1,1,1,3-四氯丙烷(99%純度)混

合以製得包含0.64重量%三氯化銻之進料溶液。藉由GC分析測得該進料溶液包含47.5重量% 1,1,1,3-四氯丙烷及49.5重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷。

將該進料溶液加料至配備有熱電偶、磁力攪拌棒、氯氣分佈器、及連接至去離子水洗滌器之18"(45.72 cm)Vigreux冷凝器之250-mL三頸燒瓶。使用連接至溫度控制器之自耦變壓控制之加熱外罩將該進料溶液加熱至100℃。當溫度達到70℃時，開始進入250-mL三頸燒瓶中氯氣之進料。在進入操作(於開始氯氣進料之後)約11分鐘時觀察到氯氣流穿。將氯氣流速減小及流穿衰退。氯氣進料稍後恢復至初始較高流速而未觀察到任何額外流穿。歷時4.3小時時間將量總計約24.5公克之氯氣氣體饋送至250-mL三頸燒瓶。於洗滌器中回收量總計10.9公克之氯化氫。收集得總計120.6公克之產物及藉由GC分析測得包含95.0重量% 1,1,1,2,3-五氯丙烷及0.015重量% 1,1,1,3-四氯丙烷。

本發明已參考其特定實施例之具體細節進行描述。然而，並不希望除了在隨附之申請專利範圍中包括該等細節之範圍及程度之外，將該等細節視為對本發明之範疇之限制。

【符號說明】

- 3 製程總成
- 5 製程總成
- 11 氯化反應器
- 14 脫去氯化氫反應器
- 17 管道
- 20 管道
- 23 管道
- 26 管道
- 29 管道

30	管道
32	管道
35	第一蒸餾塔
35'	第二蒸餾塔
38	管道
38'	管道
41	管道
41'	管道
44	管道
44'	管道
47	冷凝器
50	管道
53	第二蒸餾塔
56	管道
59	管道
62	第一蒸餾塔
65	管道
68	管道
71	管道
74	管道
77	第三蒸餾塔
80	管道
83	管道

發明摘要

※ 申請案號： 103100233

※ 申請日： 103/01/03

※IPC 分類：

C07C 19/01 (2006.01)
C07C 17/06 (2006.01)
C07C 17/10 (2006.01)
C07F 9/90 (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 17/357 (2006.01)
C07C 21/04 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)

【發明名稱】

製備氯化碳氫化合物之方法

PROCESS FOR PRODUCING CHLORINATED HYDROCARBONS

【中文】

本發明描述在包括諸如五氯化銻之五價銻化合物之多價銻化合物的存在下自諸如1,1,1,3-四氯丙烷之四氯丙烷製備諸如五氯丙烷(諸如1,1,1,2,3-五氯丙烷)之氯化碳氫化合物。亦描述在氯化鐵及包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下自諸如五氯丙烷之氯化烷烴製備諸如四氯丙烯之視需要氯化之烯烴之方法。

【英文】

The preparation of chlorinated hydrocarbons, such as pentachloropropanes, such as 1,1,1,2,3-pentachloropropane, from tetrachloropropanes, such as 1,1,1,3-tetrachloropropane, in the presence of a polyvalent antimony compound that includes a pentavalent antimony compound, such as antimony pentachloride, is described. Also described are methods for preparing optionally chlorinated alkenes, such as, tetrachloropropenes, from chlorinated alkanes, such as pentachloropropanes, in the presence of ferric chloride and a polyvalent antimony compound that includes a pentavalent antimony compound.

圖式

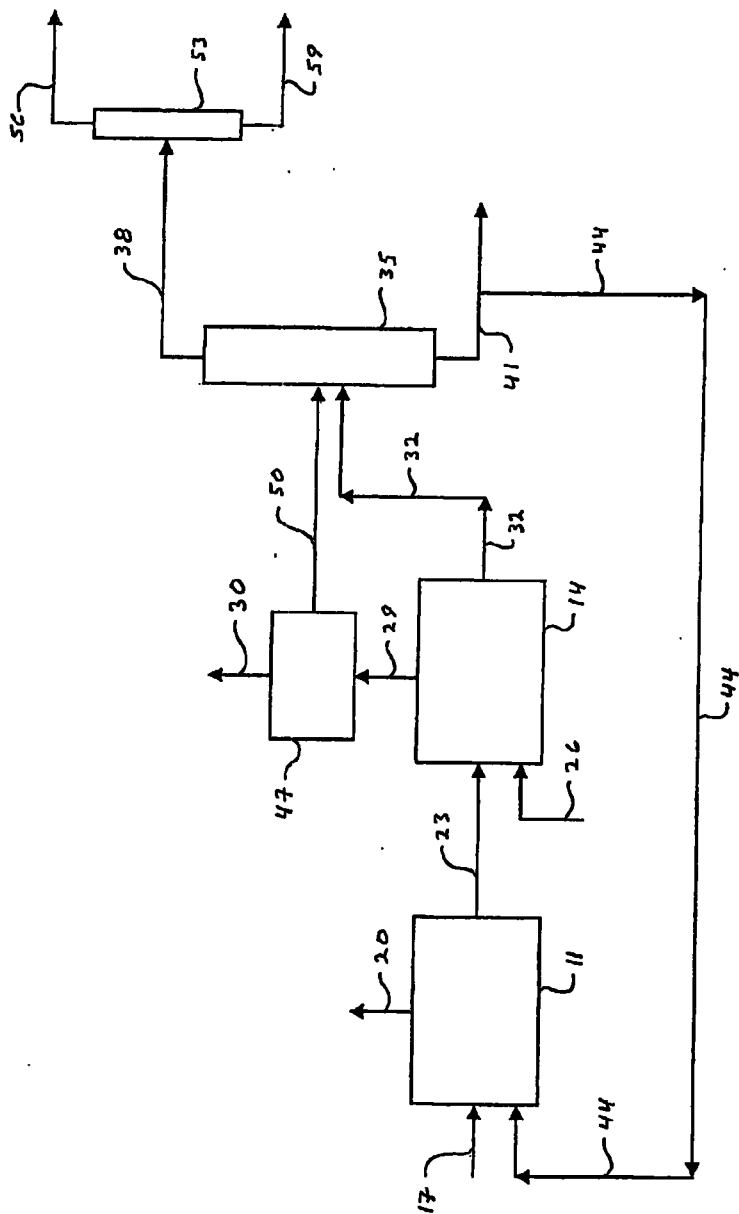


圖1

3

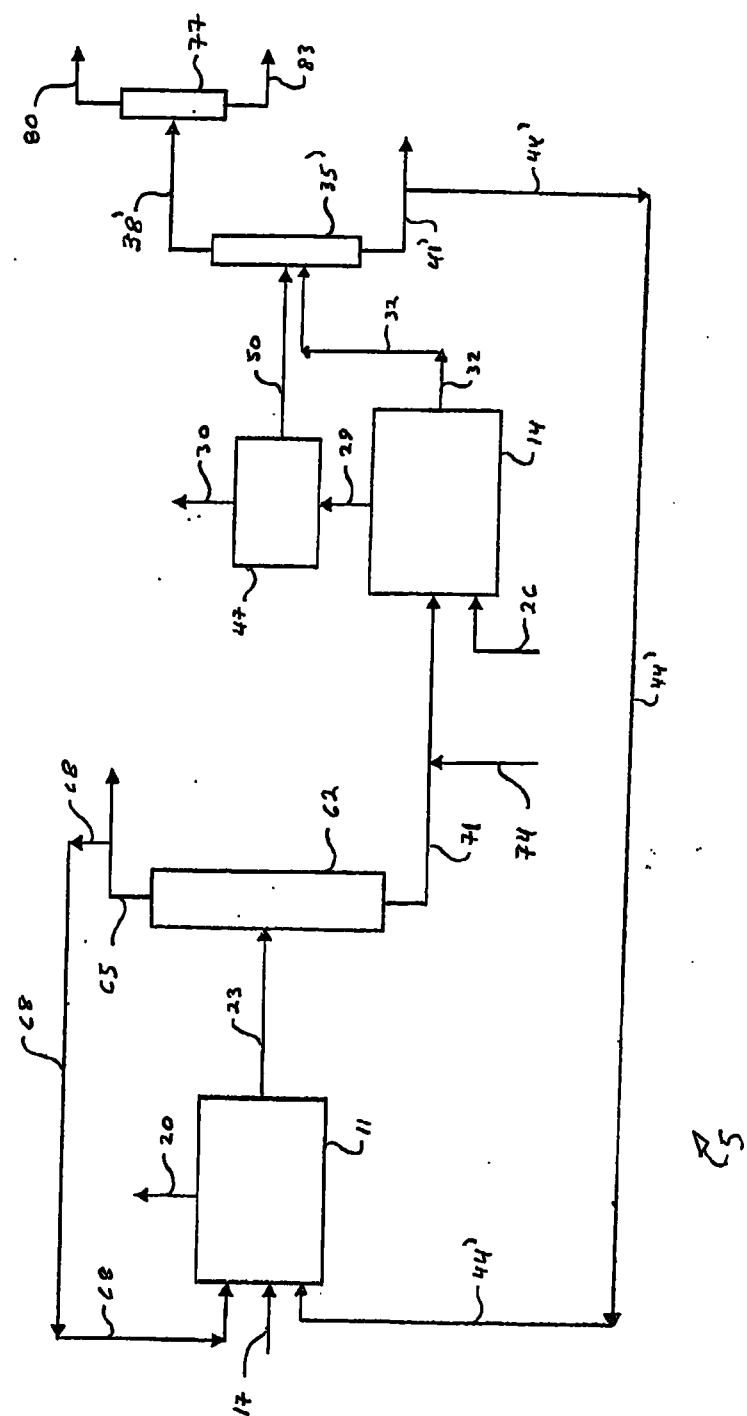


圖2

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

3	製程總成
11	氯化反應器
14	脫去氯化氫反應器
17	管道
20	管道
23	管道
26	管道
29	管道
30	管道
32	管道
35	第一蒸餾塔
38	管道
41	管道
44	管道
47	冷凝器
50	管道
53	第二蒸餾塔
56	管道
59	管道

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種製備1,1,1,2,3-五氯丙烷之方法，該方法包括：
使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷之產物。
2. 如請求項1之方法，其中該氯來源係選自氯氣(Cl₂)、硫醯氯、及其組合。
3. 如請求項1之方法，其中該多價銻化合物包括該五價銻化合物及視需要選用之三價銻化合物，
該五價銻化合物包括一或多種以下式(I)表示之五價銻化合物：
$$\text{Sb}(\text{R}^1)_a(\text{Cl})_b \quad (\text{I})$$

其中a與b之總和為5，其限制條件係b為至少2，及
針對各a，R¹係獨立地選自由直鏈、分支鏈、或環狀烷基、及芳基組成之群，及
該三價銻化合物包括一或多種以下式(II)表示之三價銻化合物，
$$\text{Sb}(\text{R}^2)_c(\text{Cl})_d \quad (\text{II})$$

其中c與d之總和為3，及
針對各c，R²係獨立地選自由直鏈、分支鏈、或環狀烷基、及芳基組成之群。
4. 如請求項3之方法，該方法進一步包括自該五價銻化合物之前驅物形成該五價銻化合物之至少一部分。
5. 如請求項4之方法，其中該五價銻化合物之該前驅物包括以式(II)表示之該三價銻化合物。
6. 如請求項5之方法，其中該五價銻化合物之該前驅物係選自由三

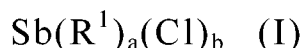
氯化銻、三烷基銻、三芳基銻、及其中兩者或更多者之組合組成之群。

7. 如請求項6之方法，其中該五價銻化合物之該前驅物係選自由三氯化銻、三苯基銻、及其組合組成之群。
8. 如請求項1之方法，其中該多價銻化合物係負載於固體擔體上。
9. 如請求項8之方法，其中該固體擔體係選自由二氧化矽擔體、氧化鋁擔體、沸石擔體、及其中兩者或更多者之組合組成之群。
10. 如請求項1之方法，其中該多價銻化合物係以催化量存在。
11. 如請求項1之方法，其中該方法係以分批方法、連續方法、及其組合進行。
12. 如請求項1之方法，其中該氯來源為氯氣(Cl_2)，及使1,1,1,3-四氯丙烷與該氯來源反應係以0.2:1至1.5:1之氯氣(Cl_2)相對1,1,1,3-四氯丙烷之莫耳比進行。
13. 如請求項1之方法，其中，使1,1,1,3-四氯丙烷在該多價銻化合物的存在下與該氯來源反應係於至少40°C之溫度、及至少1 psia之壓力下進行。
14. 如請求項13之方法，其中該溫度為40°C至200°C，及該壓力為1 psia至500 psia。
15. 如請求項1之方法，其中該1,1,1,3-四氯丙烷係藉由使四氯化碳在鐵氯化物、鐵金屬、及磷酸三烷酯的存在下與乙烯反應形成。
16. 一種製備1,1,2,3,-四氯丙烯之方法，該方法包括：

於第一反應中，使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五價銻化合物之多價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及該五價銻化合物之粗產物；及

於第二反應中，在氯化鐵的存在下加熱該粗產物，藉此形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

17. 如請求項16之方法，其中該五價銻化合物包括一或多種以下式(I)表示之五價銻化合物，



其中a與b之總和為5，其限制條件係b為至少2，及

針對各a， R^1 係獨立地選自由直鏈、分支鏈、或環狀烷基、及芳基組成之群。

18. 如請求項17之方法，其中該五價銻化合物包括五氯化銻。

19. 如請求項18之方法，其中包含1,1,2,3-四氯丙烯之該產物進一步包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻，及

該方法進一步包括蒸餾該產物，藉此形成：

包含1,1,2,3-四氯丙烯之頂部產物，及

包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之底部產物。

20. 如請求項19之方法，該方法進一步包括將該底部產物之至少一部分引入至該第一反應中。

21. 如請求項16之方法，其中該第二反應係於使得該產物之至少一部分轉化成包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物之溫度及壓力下進行，及

該方法進一步包括：

自該第二反應移除包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物，及

將自該第二反應移除之該汽態產物冷凝為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之液態產物。

22. 如請求項16之方法，其中該方法係以分批方法、連續方法、及其組合進行。

23. 如請求項16之方法，其中該1,1,1,3-四氯丙烷係藉由使四氯化碳在鐵氯化物、鐵金屬、及磷酸三烷酯的存在下與乙烯反應形

成。

24. 一種製備1,1,2,3,-四氯丙烯之方法，該方法包括：

於第一反應中，使1,1,1,3-四氯丙烷在包括五氯化銻之五價銻化合物的存在下與氯來源反應，藉此形成包含1,1,1,2,3-五氯丙烷、1,1,1,3-四氯丙烷、五氯化銻、及三氯化銻之粗產物；

蒸餾該粗產物，藉此形成：

包含1,1,1,3-四氯丙烷及五氯化銻之頂部產物，及

包含1,1,1,2,3-五氯丙烷及三氯化銻之底部產物；

將氯來源引入至該底部產物中，藉此將該三氯化銻之至少一部分轉化成五氯化銻，藉此形成經改質之底部產物；及

於第二反應中，在氯化鐵的存在下加熱該經改質之底部產物，藉此形成包含1,1,2,3-四氯丙烯之產物。

25. 如請求項24之方法，其中該經改質之底部產物實質上不含該氯來源。

26. 如請求項24之方法，該方法進一步包括將該頂部產物之至少一部分引入至該第一反應中。

27. 如請求項24之方法，其中該第二反應係於使得該產物之至少一部分轉化成包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之汽態產物之溫度及壓力下進行，及

該方法進一步包括：

自該第二反應移除包含汽態1,1,2,3-四氯丙烯之該汽態產物，及

將自該第二反應移除之該汽態產物冷凝為包含液態1,1,2,3-四氯丙烯之液態產物。

28. 如請求項24之方法，其中該方法係以連續方法、分批方法、及其組合進行。

29. 如請求項24之方法，其中該1,1,1,3-四氯丙烷係藉由使四氯化碳在鐵氯化物、鐵金屬、及磷酸三烷酯的存在下與乙烯反應形成。