

171074

171074

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años, para España y sus Posesiones, se do-
licita a favor de DON LUIS ROJAS ASSENS, de nacionalidad
española, residente en BARCELONA (España), Paseo del
General Mola, núm. 57-2^a-3^a, por: "UN PROCEDIMIENTO FISI-
CO-QUIMICO PARA LA HALOGENACION DEL BENCENO, SUS HOMOLO-
GOS Y SUBSTANCIAS ORGANICAS VOLATILES EN GENERAL". - - -



Memoria descriptiva

La cloración del benceno y sus homólogos ha presenta-
do siempre cierto número de inconvenientes técnicos que
dificultan la obtención industrial rentable de tales de-
rivados, que tanta importancia tienen como productos in-
termedios en síntesis orgánica.

Así, por ejemplo, la fabricación de derivados clorados
del tolueno, en su cadena lateral, presenta el grave in-
conveniente de ser muy lenta en la oscuridad, requerir
por ello aparatos de reacción de gran tamaño y producirse

10 con mucha facilidad, derivados clorados en el núcleo,
por las impurezas de los reactores, que influyen catali-
ticamente en la marcha desfavorable de la reacción.

Otro ejemplo tenemos en la cloración industrial del
benceno cuando se persigue la formación de derivados de
15 adición, por ejemplo el hexaclorociclohexano, que solo
puede tener lugar, en forma rentable, bajo la acción ca-
talítica de la luz solar o ultravioleta.

En general, la formación de compuestos halogenados
-por adición o sustitución- en el benceno, sus homólogos
20 y en la mayor parte de sustancias orgánicas volátiles,
depende, como es sabido, de los siguientes factores prin-
cipales:

- a).- Concentración molar relativa, en presencia del hidro-
carburo -o sustancias orgánica de que se trate- y del
25 halogeno.
- b).- Temperatura de reacción.
- c).- Fase del hidrocarburo en el momento de la reacción.
- d).- Catalizadores químicos -o transportadores-.
- e).- Catalizadores fisico-químicos -fotoquímicos y de
30 superficie.

Es bastante difícil poder manejar industrialmente
estos cinco factores cuando se requiere tratar cantida-
des grandes de producto, a las que no pueden ni deben
ser aplicados métodos que resultan, no obstante, prác-
35 ticos en el laboratorio de investigación o estudio.

El solicitante ha ideado eludir estos inconvenientes
mediante el empleo de un sistema de fabricación en el
cual, con el uso de un aparato de reacción adecuado, pue-
den conjugarse, con suma facilidad, todos los factores
40 enumerados y, precisamente, en el sentido más favorable
para el fin propuesto.



El método ideado consiste en los siguientes puntos principales:

- 45 1ª.- Utilización de una destilación-rectificación continua para: a) la eliminación de posibles impurezas que puedan actuar catalíticamente en sentido desfavorable, y b), la obtención de altas concentraciones de hidrocarburo no clorado -o menos clorado-.
- 50 2ª.- Empleo de las fases vapor-líquido en la forma y proporción más adecuada al fin propuesto en cada caso.
- 3ª.- Posibilidad de trabajar a la temperatura que, en cada caso, sea la más favorable.
- 4ª.- Utilización de la concentración molar relativa que en cada caso interese.
- 55 5ª.- Posibilidad de empleo de catalizadores químicos o transportadores.
- 6ª.- Posibilidad de empleo de todos los catalizadores físico químicos.

60 Todo ello sin interdependencia y pudiendo actuar sobre cada factor sin perjuicio alguno para los restantes.

Para este fin, el aparato de reacción propuesto, consiste en una caldera (A.-Fig. 1) -calentada directamente por vapor, baño de aceite u otro agente de calefacción cualquiera-, una columna de rectificación (B-fig.1)-que
65 puede ser de platillos, en sus variadas modalidades, o de anillos de relleno, etc.- un condensador (C-fig.1), -de velocidad de condensación y enfriamiento graduables-, todos ellos de material adecuado - generalmente de hierro emplomado o esmaltado o gres cerámico- que comunican a
70 traves de éste último y por un tubo (F-fig.1) con la cámara de reacción propiamente dicha (D-fig.1) construida de cuarzo transparente, vidrio muy transparente a las radiaciones ultravioleta, o simplemente, de vidrio corrien-



75 te de espesor adecuado. Esta cámara de reacción comunica además: a) por un tubo (E.fig.1) que llega hasta casi su fondo, con el aparato productor de cloro u otro halógeno -obuses, gasómetro, etc.,-, b) con un refrigerante de reflujo (G.fig.1) y c) por un tubo de vaciado (H.fig.1) con su llave de paso (I.fig.1), con la caldera de destilación (A.fig.1).
80

Convenientemente cargada la caldera de destilación (A.fig.1) con el hidrocarburo aromático u otra sustancia orgánica volátil de que se trate, y regulando adecuadamente:

- 85 a) la calefacción de la caldera de destilación (A.fig.1) a través, en su caso, de las llaves de entrada y salida de agente de calefacción (R Y R1.fig.1).
b) el tamaño o radicación de calor del refrigerante-rectificador (B.fig.1).
90 c) la velocidad de condensación y enfriamiento -paso y temperatura del agente refrigerante, normalmente agua a temperatura ambiente- del refrigerante (C.fig.1).
y d) la velocidad de vaciado de la cámara de reacción (D.fig.1) -a través de la llave de paso de vaciado (I.fig.1).
95

Se obtiene en la cámara de reacción (D.fig.1), a través del tubo procedente del condensador-refrigerante (F.fig.1) una corriente del hidrocarburo, derivado u otra sustancias de que se trate -en fase líquida o vapor, a elección- que, después de reaccionar con el halógeno que entra por el tubo correspondiente (E.fig.1) -y eventualmente condensados sus vapores por el refrigerante de reflujo (G.fig.1) revierte en la caldera de destilación-rectificación (A.fig.1) donde, después de la rectificación que elimina de los nuevos vapores el derivado halogenado -o más halogenado-(no hay que olvidar que -en ge-
100
105



neral- cuanto más átomos de halógeno tiene la molécula del hidrocarburo o sustancia orgánica volátil de que se trate, más aumenta su punto de ebullición), producido .
110 vuelven a la cámara de reacción (D.fig.1) los vapores de hidrocarburo o sustancia de que se trate, y sigue el proceso hasta que todo el contenido de la caldera de destilación-rectificación (A.fig.1) ha sido halogenado hasta el punto deseado, lo que se conoce, entre otros
115 métodos y en la mayoría de los casos, por la elevación de la temperatura de salida de los vapores de la columna de rectificación (B.fig.1).

En la cámara de reacción (D.fig.1) pueden situarse, mediante un soporte inactivo adecuado, -como se indica
120 a título enunciativo, en la Fig.1-J)- los catalizadores de contacto que interesan. Y en la propia cámara -como se indica en la Fig.1. letraK)- pueden colocarse, a nivel inferior del tubo de vaciado (H.fig.1), los catalizadores químicos -en soluciones de alto punto de ebullición y no miscibles y más densas que el hidrocarburo o
125 derivados- que sean precisos.

Además, y este es quizá el factor más importante de todo el proceso, la transparencia de la cámara de reacción (T.fig.1) a las radiaciones de elevada frecuencia, permite el empleo de este catalizador físico-químico en
130 toda la duración del proceso y con densidades de acción muy superiores a las que se obtendrían con el empleo del mismo foco de radiación (sol, lámparas de cuarzo o vidrio etc.) si tuviese que actuar sobre todas las masas en reacción, a la vez, durante todo el proceso.
135

Resumiendo: La concentración molar relativa, en presencia, de la sustancia orgánica a halogenar y del halógeno, se gradúa facilísimamente a través de:

Para la cantidad de sustancia orgánica: la calefacción



140 de la caldera de destilación-rectificación (A.fig.1)
y la llave de vaciado (I.fig.1) de la cámara de reacción
Para la cantidad de halógeno.- a través de su llave de
entrada (L.fig.1) de la cámara de reacción.

La temperatura de reacción, que indican dos termó-
145 metros (T3 y T4. fig.1) situados en la cámara de reacción
(D. fig.1), se gradua simplemente por la llave de paso
(LL.fig.1) del refrigerante (C.fig.1), correspondiente
a la entrada del agente de refrigeración.

La fase de la sustancia orgánica en el momento de
150 la reacción, se regula por la misma llave (LL.fig.1),
del propio refrigerante (C.fig.1), por la calefacción
de la caldera de destilación-rectificación (A.fig.1)
y por la llave de paso (M. fig.1) del refrigerante de
reflujo (G.fig.1) que permite obtener una cierta pre-
155 sión y temperatura dentro de la cámara de reacción (D.
fig.1).

Los catalizadores químicos o transportadores pueden
actuar indefinidamente por no ser efectuados por el va-
ciao a través del tubo correspondiente (H.fig.1).

160 Los catalizadores fisico-químicos actúan: a) los
de contacto o superficie, en la propia cámara de reacción
(D.fig.1), en contacto con la sustancia orgánica, en
fase vapor o líquida, suspendidos a altura determinada
por soportes adecuados (U1 y U2. fig.1).

165 Las radiaciones de elevada frecuencia, a través
de las paredes de la cámara de reacción (D.fig.1), ac-
túan como catalizador fisico-químico-coadyudado, even-
tualmente, por un catalizador o sensibilizador adecuado
suspendido (J.fig.1).

170 Y en el propio soporte (J.fig.1) pueden figurar
otros catalizadores fisico-químicos de contacto.

Como ejemplo de utilización del sistema, vamos a



detallar su empleo para la fabricación de cloruro de bencilo, partiendo de carbono y cloro.

175 Ejemplo.- Se carga la caldera de destilación-rectificación (A.fig.1), que en este caso puede estar construida de chapa de hierro emplomada, fundición o chapa esmaltada antiácido o de gres cerámico, lo mismo que la columna de rectificación (B. fig.1), y los refrigerantes (C Y G

180 fig.1)-con tolueno. La cámara de reacción (D.fig.1), la suponemos construida de cuarzo transparente, con una forma igual o similar a la señalada en la fig.1, pero, proporcionalmente a la caldera (A. de la fig.1), mucho más pequeña (un cuarto del tamaño proporcional señalado en la Fig.1). No utilizaremos catalizadores químicos y emplearemos, como catalizador fisico-químico, las radiaciones de alta frecuencia por una lámpara de vapor de mercurio corriente. Pondremos, como sensibilizador foto-químico, una sal de Uranio, soportada por un

185 armazón de porcelana porosa, u otro material poroso e inactivo (como en J. fig.1). Efectuaremos la halogenación en fase líquida y a la temperatura de 115-120° c. Para ello, daremos viva corriente del agente de calefacción de la caldera de destilación-rectificación (A. fig.1)-como agente de calefacción podemos utilizar

195 aceite, difenilo, vapor de agua a presión, etc.-. Abriremos totalmente la llave del paso del refrigerante de reflajo (M. fig.1) y daremos una buena refrigeración al refrigerante de reflujo (G. fig.1). Por contra, graduaremos la refrigeración del refrigerante de salida de la columna (C.fig.1)-por medio de su llave reguladora-

200 (LL.fig.1), hasta conseguir que por el tubo de entrada (F. fig.1) a la cámara de reacción (D. fig.1) pase una viva corriente de vapores de tolueno. Cerrada totalmente

205 la llave del tubo de vaciado (I y H.fig.1)res.) de la



cámara de reacción, los vapores de tolueno se condensan en el refrigerante de reflujo (G.fig.1) y van llenando la cámara de reacción (D.fig.1). Cuando ésta está llena hasta la mitad o dos tercios, se regula la llave de vaciado (I.fig.1) hasta conseguir un equilibrio de nivel -o sea, que se evacuen por I. tanto líquido como entra por F.-. Se gradua la calefacción de la caldera de destilación (A.fig.1) a través de sus llaves de entrada del agente de calefacción (R y RI en la fig.1), y la refrigeración del reflujo (G.fig.1) hasta conseguir que el termómetro inmerso en el líquido de la cámara de reacción (T4 en la fig.1), señale una temperatura muy cercana a la de ebullición del tolueno, y, conseguido esto, se hace pasar una viva corriente de cloro por medio del tubo de entrada (E.fig.1), previa iluminación de la cámara de reacción (D.fig.1) con la lámpara de vapor de mercurio.

Una vez en marcha la operación, se retocan las llaves de entrada del agente de calefacción (R y RI en la fig.1), la de entrada del agua de refrigeración en el refrigerante previo (LL y C. fig.1) la de paso del refrigerante de reflujo (M y G. fig.1)res.) la de paso en la entrada de cloro (L.fig.1) y la de vaciado a la caldera (I.fig.1), hasta conseguir:

- 230 a) que el nivel del dique en la cámara de reacción (D. fig.1), permanezca constante.
- b) que la temperatura indicada por el termómetro (T4. fig.1), sumergido en el líquido reaccionante, no sea inferior a la de ebullición del tolueno,
- 235 y c) que los gases desprendidos por la salida del refrigerante de reflujo (G.fig.1) contengan una mínima proporción de cloro libre (no se señala en la figura ni en el texto de la memoria de recuperación eventual del



gas ácido clor-hídrico desprendido, por ser potestativa y no afectar a la esencia del ejemplo), y se
240 continua clorando hasta conseguir que el termómetro (T2.fig.1) de salida de la columna de rectificación, señale una temperatura igual o ligeramente inferior a la de ebullición del cloruro de bencilo. Cuando esto
245 ocurra se suspende la calefacción y el paso de cloro, se deja enfriar algo al conjunto y se evacua el líquido halógeno por la llave de salida (N.fig.1) de la caldera de destilación-rectificación (A.fig.1) que habrá recogido todo el líquido del conjunto. El produc-
250 to de la reacción estará constituido en más del 90 % por cloruro de bencilo y la operación habrá tenido lugar en 1/5 a 1/10 del tiempo que se hubiera empleado en un aparato corriente.

Evidentemente, con los mismos aparatos y operaciones- variando unicamente los puntos de ebullición respectivos a tener en cuenta- puede obtenerse cloruro de benzal y benzotricloruro.

Y modificando temperaturas de reacción y catalizadores, puede obtenerse, empleando las materias-bases adecuadas, hexaclorociclohexano-en sus varios isómeros-
260 cloral, etc., etc.,

- N O T A S -

Se reivindica como de la propia y nueva invención:

1).- Por un procedimiento físico químico para la halogenación del benceno, sus homólogos y sustancias orgánicas volátiles en general caracterizado esencialmente
265 por el empleo de una cámara de reacción separada, construida de tal modo que sea transparente a las radiaciones actínicas, unida a un sistema de destilación-rectificación al que revierten de la propia cámara de reacción,
270 los productos de halogenación obtenidos, al hacer pasar



una corriente de halógeno por la propia cámara de reacción a la cual puede ser sometida también a la acción de radiaciones luminosas de elevada frecuencia.

275 2).- Por un procedimiento físico químico, según anterior reivindicación, consistente esencialmente en la utilización en un solo aparato o conjunto de aparatos, de todos los factores que afectan a tales operaciones, mediante la utilización de una cámara de reacción, separada, transparente a los rayos actínicos, de cualquier
280 forma y tamaño que puede contener catalizadores químicos y físico-químicos y de la que se elimina el compuesto halogenado, a medida que se va formando y se le sustituye por el compuesto a halogenar, mediante un sistema
285 de destilación-rectificación y los tubos refrigerantes y llaves de paso adecuados.-

3).- Por un procedimiento físico-químico, según anteriores reivindicaciones, caracterizado por constituir esencialmente:

290 "UN PROCEDIMIENTO FÍSICO-QUÍMICO PARA LA HALOGENACIÓN DEL BENCENO, SUS HOMÓLOGOS Y SUBSTANCIAS ORG-ANICAS VOLÁTILES EN GENERAL.- - - - - -

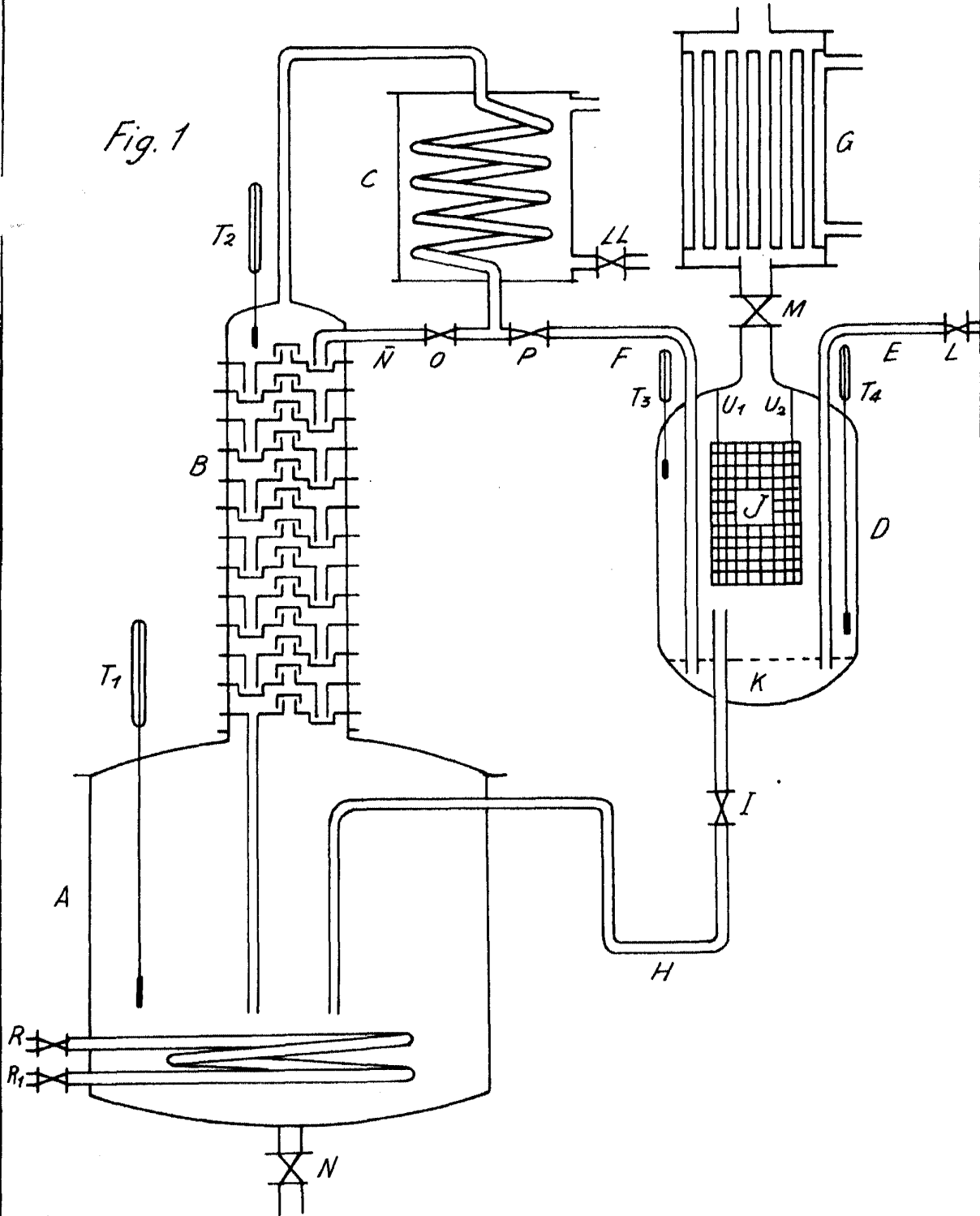
Consta la presente memoria descriptiva de diez hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara a las que se adjunta un plano para su mejor comprensión.-

Madrid, 25 de Septiembre de 1.945.-

OPR



Fig. 1



Madrid Septiembre 1945

Escala variable

