



EN LA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

198360

198360

MEMORIA DESCRIPTIVA

\*\*\*\*\*

que se acompaña a la solicitud de una PATENTE DE INVEN-  
CION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor de "Società per  
Azioni CLYON", con domicilio en ROMA, Via Boncompagni,  
12, por:- "PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION, PARTICULARMEN-  
TE POR LA TRANSFORMACION DE OXIDOS METILENICOS CON 3 a  
6 ATOMOS DE CARBONO EN LOS CORRESPONDIENTES DERIVADOS HA-  
LOGENADOS".

Inventores:- Profesor Franco Codignola y Enrico Vismara,  
ambos de nacionalidad italiana.

-----oOoOo-----



5.- La presente invención tiene por objeto un procedimiento de halogenación, en el cual la introducción del compuesto orgánico se lleva a cabo en tales condiciones operativas que los productos de transformación, en comparación con los métodos hasta ahora conocidos, resultan grandemente perfeccionados, llegando a ser prácticamente iguales a los productos teóricos.

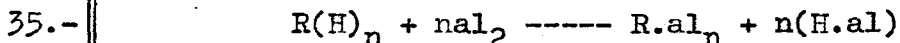
10.- Un objeto de la presente invención consiste esencialmente en mejorar los productos de transformación de los óxidos metilénicos con 3 a 6 átomos de carbono en los correspondientes derivados halogenados.

15.- Otro objeto de la presente invención consiste en tratar los óxidos metilénicos con 3 a 6 átomos de carbono con ácido clorhídrico para obtener los correspondientes productos clorurados.

20.- Muy especialmente, un objeto de la presente invención se refiere a la cloruración del óxido tetrametilénico (tetrahidrofurano) y del óxido pentametilénico (tetrahidropirano) para la producción de los correspondientes cloroderivados, es decir, respectivamente, del 1,4-diclorobutano y del 1,5-dicloropentano.

25.- Con el nombre genérico de "halogenación" (es decir: cloruración, etc.) en la química orgánica industrial se indican dos distintos tipos de reacción, que desde el punto de vista teórico y tecnológico son completamente diferentes. El primero, que desde el punto de vista cuantitativo, asume la mayor importancia, pertenece al vasto campo de las reacciones moleculares y, en último análisis, a las reacciones de sustitución: es decir, a

30.- la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno de compuestos alifáticos o aromáticos con el correspondiente número de átomos de halógeno. La fórmula general de tal reacción puede expresarse, por lo menos en términos químicos, de la siguiente forma:



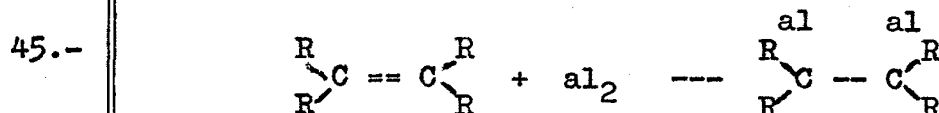
por lo cual se deduce que el elemento halogenante opera en el estado molecular y no iónico y que el producto secundario de reacción es un ácido halogenhídrico.

A tal reacción de "halogenación" se mezcla normal-



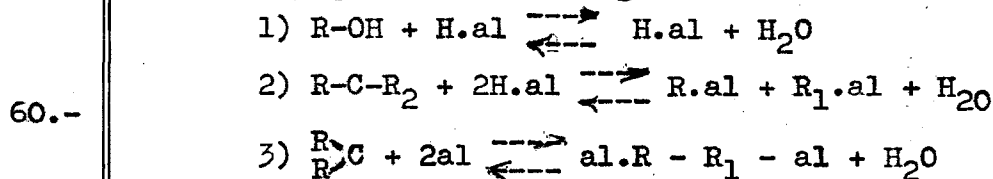
198360

40.- mente además la adición de los halógenos sobre los enlaces no saturados de varios tipos, en especial en las cadenas alifáticas; la reacción adquiere, por lo tanto, la siguiente fórmula general:



pero nada puede hacerse desde un punto de vista teórico con la reacción precedente; ya que sólo representa cierta similitud en los resultados prácticos obtenidos y puede constituir otra manera distinta para llegar al mismo producto.

50.- El segundo tipo de reacción, llamado impropriamente halogenación (es decir: cloruración, bromuración, etc.) regresando a la gran clase de las reacciones de esterificación, asume un carácter iónico que puede expresarse con la siguiente fórmula general:



65.- Como puede observarse por tales fórmulas, dichas reacciones son reacciones de equilibrio susceptibles de desarrollarse en dos sentidos, lo que no puede efectuarse con las reacciones del primer tipo, siendo influenciadas de manera decisiva por la cantidad relativa de las material reagentes.

70.- En efecto, por la conocida ley de las masas, si se quieren obtener los mejores resultados desde el punto de vista industrial, es decir, para obtener los distintos compuestos  $R.al$  y  $R_1.al$ , se ofrecen tres caminos, a saber:

- 75.-
- 1) Hacer reaccionar en gran exceso el ácido halógenohídrico  $H.al$ .
  - 2) Eliminar el producto secundario de reacción, el cual, en este caso, siempre es agua.
  - 3) La combinación de 1 y 2.
- Normalmente, si en el campo industrial se aplica el

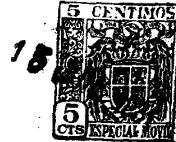


- 80.- caso 2) haciendo intervenir en la mezcla sustancias de carácter deshidratante (ácido sulfúrico, acético glacial, cloruro de calcio o anhídrido, etc.) a modo de bloquear el agua de reacción a medida que se forma, y es evidente que tales agregaciones aumentan sensiblemente los costes de
- 85.- la producción complicando la preparación, sea por la eventual recuperación de tales sustancias, o por la separación del producto puro que se desea obtener.
- Así pues, en el caso de las halogenaciones con ácido clorhídrico o bromhídrico, el caso se complica aún
- 90.- más por el hecho de que el elemento clorurante ya se encuentra en solución acuosa por lo cual se necesitan grandes cantidades de la sustancia deshidratante.
- Ya se conoce un procedimiento que, en el caso particular de la cloruración emplea el ácido clorhídrico gaseoso anhídrido, sin embargo, para mejorar considerablemente el conjunto general de la reacción, tal procedimiento no resuelve el problema del agua de reacción cuando es discontinuo. En efecto, a medida que se forma el producto clorurado, se acumula en autoclave, el agua de
- 95.- reacción que retarda y bloquea en cierto límite la reacción, por lo cual se presentan largos periodos de contacto o la dirige en otras direcciones no deseadas, a menos que no se agregen en autoclave las sustancias deshidratantes sólidas.
- 100.-
- 105.- Para subsanar todos estos inconvenientes, el solicitante ha estudiado y puesto a punto un procedimiento continuo que mediante el empleo único del ácido halogenhídrico, en particular clorhídrico, en estado anhídrido, con periodos de contacto más reducidos, permite obtener resultados teóricos sin pérdida alguna del ácido halogenhídrico en circulación. En efecto, cuando se hacía pasar por una columna de material apropiado a una temperatura superior a los 100°C, el producto a clorurar y el ácido clorhídrico anhídrido con algún exceso respecto a lo
- 110.- teórico, tal exceso bloquea el agua de reacción formando la mezcla azeotrópica  $HCl + H_2O$  con un alto punto de ebullición forma una fase líquida en tanto que los productos iniciales de reacción permanecen en las condiciones de reacción en la fase de vapor. Se elimina así de
- 115.-



198360

- 120.- manera continua el agua de reacción logrando las condiciones casi perfectas para efectuar la reacción.
- Si en un reactor (por ejemplo, en forma de columna y por lo tanto, prácticamente, de dimensiones muy limitadas por su fuerte reducción) se inyecta con flujo continuo simultáneamente un óxido metilénico y ácido clorhídrico anhidro, bien en estado líquido o gaseoso, manteniendo el reactor a una temperatura comprendida entre los 100 y los 200°C., y por lo tanto a una presión correspondiente a la tensión de vapor de los productos en reacción a la temperatura de régimen, se ha comprobado que se obtienen, también con periodos de contacto muy reducidos, los dicloruros derivados correspondientes a los óxidos metilénicos alimentados con resultados de transformación prácticamente teóricos.
- 125.-
- 130.-
- 135.- Con el sistema objeto de la presente invención asimismo se llega a elevar considerablemente los productos de transformación con respecto a aquellos realizables mediante los procesos anteriormente mencionados, manteniendo las dimensiones de los distintos aparatos en límites muy restringidos, y por consiguiente con costes de instalación más reducidos, y disminuyendo sensiblemente el empleo de los materiales precisados además del elevado coste de la difícil adquisición.
- 140.-
- 145.- Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a la cloruración de óxidos metilénicos y particularmente del óxido tetrametilénico (tetrahidrofurano) y del óxido pentametilénico (tetrahidropirano) para la producción de los correspondientes cloroderivados y en especial del 1,4-diclorurobutano por tetrahidrofurano y del 1,5-dicloropentano por tetrahidropirano, efectuado en fase continua, haciendo pasar por un reactor calentado entre los 100 y los 200°C., susceptible de resistir la presión correspondiente a las tensiones de vapor de los constituyentes a la temperatura de régimen, un flujo continuo constituido por óxido metilénico y ácido clorhídrico anhidro;
- 150.-
- 155.- otro objeto es el de realizar esta operación, no sólo en la fase continua, sino también en presencia de un exceso de ácido clorhídrico anhidro, que ha de bloquear las moléculas de agua de reacción que se producen, retrasando el



198360

- 160.- procedimiento de cloruración; otro objeto más es aquél de establecer la preparación y el ciclo de elaboración apropiado para la realización del procedimiento en fase continua, o la recuperación del ácido clorhídrico en exceso, en su forma más racional y económica.
- 165.- Otros objetos específicos de la presente invención se desprenden de las reivindicaciones.
- Como ya se ha dicho, según la presente invención, se prevé indiferentemente el empleo del ácido clorhídrico anhidro, líquido o gaseoso, prefiriendo la una o la otra fase conforme a aquella, en la que se hace disponible el ácido.
- 170.- Para facilitar la comprensión del procedimiento, experimentado por el solicitante y que forma objeto de la presente invención, en el dibujo que se acompaña se reproduce un esquema cualitativo del procedimiento.
- 175.- Por el carácter estrictamente cualitativo del dibujo, se omiten todos los detalles de construcción y de tecnología, que no son indispensables para la ilustración de la parte técnica.
- 180.- Naturalmente, la realización de tales detalles no limita la presente invención, la cual consiste esencialmente en un procedimiento de halogenación en fase continua, con la inyección simultánea en el reactor del agente halogenante en fase líquida o gaseosa, y del producto que se dese-a halogenar.
- 185.- Con referencia al ejemplo de ejecución del dibujo anexo, se inyecta tetrahidrofurano, procedente de un depósito no representado en la figura, sobre el fondo, o, indiferentemente la cabeza, de un reactor (2) por medio de una bomba de émbolos (1) de rendimiento regulable.
- 190.- En la cabeza del reactor (2), mediante un tubo provisto de chapelata (7 y 8), montada sobre el fondo, transmite al agente clorurante la temperatura de régimen, o por el fondo mismo puede proveerse eventualmente un recalentamiento externo, que se inyecta mediante un compresor, no representado en la figura, ácido clorhídrico gaseoso, o bien mediante una bomba de inyección (3) el ácido clorhídrico anhidro líquido.
- 195.- Los productos de la reacción llegan a la parte supe-



200.- rior del reactor, donde se expansionan a presión de ambiente a través de una válvula especial (6) y de allí refrigerados y condensados a los refrigerantes (4 y 5).

205.- En el condensador (4) se los mantiene a una temperatura de aproximadamente 100°C., de modo que en el caso expuesto de la producción de 1,4-diclobutano, si había una fase líquida constituida por dicloroderivado mixto con una solución acuosa de ácido clorhídrico que se forma con el agua de reacción, y una fase gaseosa constituida por el eventual exceso de ácido clorhídrico y del eventual tetrahidrofurano sin reaccionar, estos vuelven a circular recuperándose por eso íntegramente.

210.- El compuesto clorurado se descarga ahora del refrigerador (5) y pasa por las operaciones sucesivas, que se omiten en la figura.

215.- Naturalmente, este esquema que se limita a describir el caso de la cloruración de tetrahidrofurano a 1,5-diclobutano vale para la halogenación en general de todos los óxidos metilénicos, no limitando su aplicación por la descripción anteriormente indicada.

220.- Resulta evidente que al variar el punto de ebullición del compuesto al halogenar en ciclo y, por consiguiente, su compuesto halogenado, deberá variarse por tanto la temperatura del refrigerador (4) con el fin de poder siempre mantener el compuesto halogenado en su fase líquida y separar el ácido halogenhídrico en exceso.

225.- E J E M P L O

230.- En un reactor con una capacidad de aproximadamente veinte litros y constituido por un tubo estirado sin soldadura, revestido interiormente de una capa de aleación especial con elevado contenido de níquel-cromo (por ejemplo, la aleación conocida comercialmente por el nombre de "NASTELLOY B", fabricada por la Haynes Stellite Company, de Kokomo (E.E. U.U.), estado de Indiana) resistente al ácido clorhídrico acuoso y a la temperatura elevada, se introduce, en flujo continuo, tetrahidrofurano y ácido clorhídrico anhídrido líquido.

235.- El tetrahidrofurano se inyecta por una bomba de pistón, siendo la cantidad inyectada aproximadamente de 15 Kg/h.



# 198360

- 240.- Con una bomba de inyección construída para el propósito específico, se inyectó el ácido clorhídrico anhidro líquido, inyectándose aproximadamente 16 Kg/h., siendo 15 Kg. la proporción cuantitativa y el resto el exceso necesario para el bloqueo del agua de reacción.
- 245.- Dicha mezcla, se hizo pasar a través del reactor mantenido a una temperatura de 130°C. y de allí a la presión correspondiente a las tensiones de vapor de los productos de dicha temperatura, que se descargaban por la parte superior del reactor a través de una válvula de expansión.
- 250.- Se centrifugó la mezcla para separar el ácido clorhídrico diluído aproximadamente el 20%, que se recuperó, en tanto que el producto clorurado, convenientemente neutralizado, y con una solución diluída de sosa cáustica, pasó de allí nuevamente a una centrifugadora para la separación de la fase acuosa.
- 255.- La destilación en el vacío del producto centrifugado proporciona aproximadamente el 3% en la cabeza, constituido por agua azeotrópica + 1,4-diclorobutano en la proporción de 1 : 3 en dichas condiciones y aproximadamente el 4% en la cola, esencialmente constituido por éter 4,4-diclorobutílico. Se obtiene así un producto de aproximadamente el 93% sobre el transformado, con la recuperación del dicloro de la fracción de cabeza y con la circulación de la fracción de la cola se aumenta el producto final al 95-96% sobre el transformado.
- 265.- Con el mismo reactor se han efectuado otros experimentos, empleando ácido clorhídrico anhidro gaseoso, inyectado en columna mediante un compresor de construcción especial, o, por variar las condiciones de reacción y la velocidad espacial de la mezcla, sin tener, dentro de variaciones relativamente reducidas, sensibles desviaciones en los productos de transformación.
- 270.- Resulta evidente, por lo tanto, que este nuevo procedimiento, además de proporcionar considerable economía en los costes de instalación, garantiza una vida más larga de los reactores y de los demás aparatos, por las condiciones menos gravosas a los efectos de la corrosión química a que están sometidos, asegurando productos de transformación no realizables mediante los demás procedimientos.
- 275.-

198360



280.- tos conocidos.

El ejemplo expuesto en el dibujo anexo y en las líneas que preceden ilustra una halogenación especial, es decir, la cloruración de tetrahidrofurano. Se advierte explícitamente que se incluye en el ámbito y se comprende

285.- entre los fines de la presente invención también el tratamiento con ácido bromhídrico o con ácido yodídrico, en lugar de ácido clorhídrico, para obtener los respectivos compuestos bromurados y yodurados. En tales casos, las condiciones de temperatura y de presión se varían oportunamente, de modo ya conocido, respetando la regla objeto de la presente invención, según la cual se inyectan simultáneamente en el reactor el producto a halogenar y el ácido alogenhídrico anhidro, que se efectúa a una presión correspondiente a la tensión de vapor de los productos de reacción a la temperatura de régimen.

290.-

295.-

NOTA

En resumen:- La Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

300.- 1). Procedimiento de halogenación, en el cual un compuesto orgánico, se hace reaccionar con ácido halogenhídrico, caracterizado porque en un reactor, mantenido a la temperatura de 100-200°C., se inyecta simultánea y continuamente el compuesto a halogenar y el ácido halógeno-hídrico anhidro, a una presión correspondiente a la tensión de vapor de los productos de reacción a la temperatura de régimen.

305.-

310.- 2). Proceso de halogenación según la reivindicación 1, caracterizado porque la inyección de ácido halogenhídrico se controla a modo de producir en el interior del reactor un exceso de ácido halogenhídrico anhidro, con el objeto de bloquear las moléculas de agua de reacción que se desarrollan lentamente en el procedimiento de halogenación.

315.-

3). Procedimiento de halogenación según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido halogenhídrico anhidro se introduce en el reactor a la temperatura de régimen, por recalentamiento.

315.-

4). Procedimiento de halogenación según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho recalentamiento se

25 JUN



198360

- 320.- efectúa a expensas del calor disponible en el interior de la cámara de reacción, haciendo pasar el ácido halogenhídrico a través de un transformador de calor, preferentemente a través de un tubo, que atraviesa el reactor desde el extremo superior al inferior.
- 325.- 5). Procedimiento de halogenación según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el ácido halo enhídrico se lleva al interior del reactor a través de una chapeleta colocada en el fondo del reactor.
- 330.- 6). Procedimiento de halogenación según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los productos gaseosos, que salen de dicho reactor, se llevan a un condensador mantenido a una temperatura aproximadamente de 100°C., en el cual el producto clorurado se condensa en fase líquida junto con una solución acuosa de ácido clorhídrico, constituida por el ácido introducido en exceso en el reactor y el agua que se forma con la reacción
- 335.- en tanto que el exceso de ácido clorhídrico aun en estado gaseoso, que no pasa a la fase líquida azeotrópica, vuelve a entrar en circulación por el reactor.
- 340.- 7). Procedimiento de halogenación según la reivindicación 6, caracterizado porque junto con el ácido clorhídrico gaseoso en circulación se hace pasar también el producto a clorurar que no ha reaccionado y que se pasa por el reactor al condensador.
- 345.- 8). Procedimiento de halogenación según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado por el hecho de que la presión de los productos en fase acuosa que salen por el reactor hacia el condensador se reducen a través de una válvula de expansión.
- 350.- 9). Procedimiento de halogenación según la reivindicación 6, 7 ó 8, caracterizado porque la fase líquida de la referencia anterior se extrae del condensador y se centrifuga para separar el ácido clorhídrico diluido, que así se recupera.
- 355.- 10). Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la presente solicitud de Patente de Invención, "PROCEDIMIENTO DE HALOGENACION, PARTICULARMENTE POR LA TRANSFORMACION DE OXIDOS METILENICOS CON 3 A 6 ATOMOS DE CARBONO EN LOS CORRESPONDIENTES DERIVADOS HALOGENADOS".

- 11 -

198360



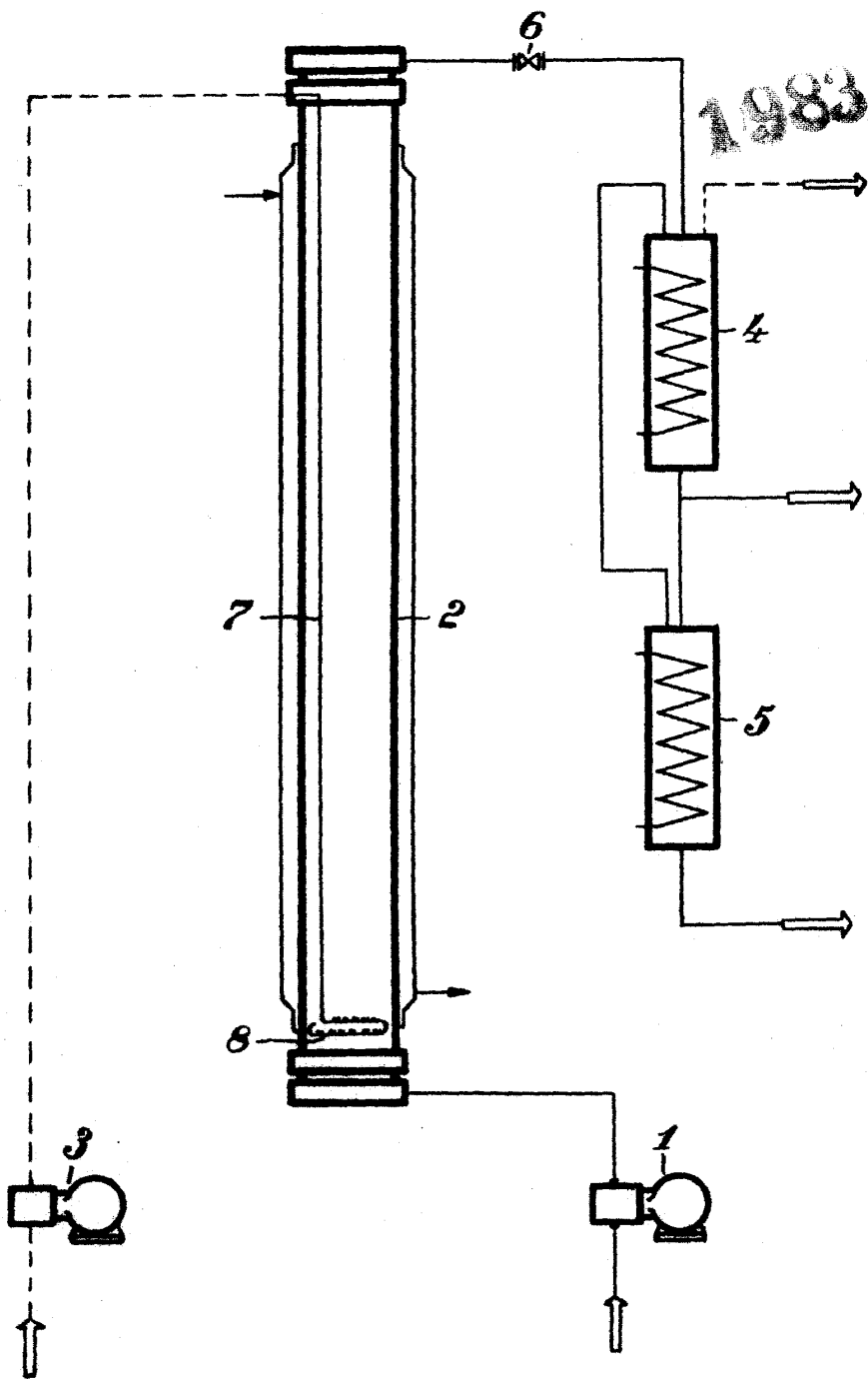
360.-

Todo conforme queda descrito en la presente memoria,  
que consta de once páginas escritas a máquina.

Madrid, a 15 de Junio de 1951.

ALFONSO UNGRIA

198360



ESCALA VARIABLE

MADRID, 15 DE Junio, DE 1951

ALFONSO VERRIS