

199476



PATENTE DE INVENCION

R.D. B.- 1.501

199476

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACIÓN DE LOS ISÓMEROS  
DEL HEXACLOROCICLOHEXANO".

SOLICITANTE: "PECHINEY" Compagnie de Produits Chimiques  
et Electrométallurgiques, residentes en:  
23, Rue Balzac, PARIS, Francia.

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción de uno o de varios isómeros de polihaloclorociclohexanos de sus mezclas, eventualmente acompañados de otros isómeros de dichos compuestos y/o de otros hidrocarburos cíclicos clorados.

10. Es sabido que la industria se interesa principalmente en el isómero gamma del hexaclorociclohexano -hexaclorobenceno- que constituye un insecticida poderoso; por esta razón, la mayor parte de la presente memoria descriptiva está consagrada a la extracción de ese cuerpo por el



procedimiento de acuerdo con el invento. Pero, se sobreentiende que dicha descripción es sólo un ejemplo no limitativo y, por lo demás, puede aplicarse la invención también a la separación de otros isómeros de hexaclorobenceno y de otros compuestos de policlorociclohexano.

15.

En lo que sigue, la abreviatura HCH se utiliza para la palabra "hexaclorociclohexano" mientras que los isómeros de este compuesto se designan simplemente por los nombres de las letras griegas generalmente admitidas en química para su representación.

20.

Los métodos empleados hasta ahora para la preparación del gamma proporcionan dicho cuerpo en forma de mezclas con otros isómeros de hexaclorociclohexano, principalmente los isómeros alfa, beta, delta, epsilon, y algunas otras impurezas. Generalmente, se busca enriquecer estas mezclas con gamma, o aislar éste en un estado deseado de pureza. La mayor parte de los procedimientos conocidos,

25.

-empleados actualmente, utilizan las diferencias de las solubilidades en ciertos solventes, que presentan los isómeros y las impurezas en presencia y estos procedimientos operan pues por disolución más o menos selectiva del gamma en un solvente del cual el isómero buscado es extraído enseguida, ya sea por evaporación del solvente, ya sea por su dilución en un no-solvente. Cualquiera que sea la manera elegida y los detalles operatorios, los procedimientos

30.

conocidos empleados industrialmente deben comportar necesariamente, por lo tanto, una operación de recuperación del solvente empleado, con el objeto de su re-utilización para la disolución de una nueva porción de mezcla de isómeros

35.

de partida. Esta recuperación se realiza prácticamente por

40.



45. La destilación de las soluciones de hexabromociclohexano o de mezclas de solvente diluido con un no-solvente; la fabricación de los productos enriquecidos con gamma o de gamma purificado se pues, tributaria de una destilación que se agrega a las dificultades del trabajo y agrava los gastos de producción.

50. La presente invención, a la vez que conduce a obtener gamma con buenos rendimientos y en el estado de pureza deseado, puede permitir una simplificación considerable del aparato y del trabajo, suprimiendo eventualmente la necesidad de recuperar el solvente en estado puro, por destilación.

55. Entre otras, el invento permite efectuar eventualmente todas las operaciones a temperaturas suficientemente bajas, para que la corrosión de los aparatos no sea de temer.

60. Consiste en tratar con un solvente una mezcla de varios isómeros de HCH que contiene eventualmente otros hidrocarburos cíclicos clorados; en enfriar luego la solución obtenida para provocar la formación de un depósito cristalino, las relaciones entre las temperaturas de las operaciones y/o las proporciones de los productos o las duraciones de la cristalización, son elegidas convenientemente.

65. De acuerdo con el invento, el tratamiento disolvente de dicha mezcla puede ser hecho con ayuda de un solvente que contiene uno o varios de los constitutivos de la mezcla tratada; de acuerdo con un modo de ejecución se utilizan soluciones que -a la temperatura en que se efectúa  
70. la cristalización- están saturadas o sobre-saturadas en una

199:76



o varios de dichos constitutivos.

En este orden de ideas, las soluciones madres del gamma purificado pueden ser re-utilizadas en varias operaciones sucesivas, para la disolución de la mezcla original y la cristalización del gamma purificado.

75.

Otras particularidades del procedimiento, de acuerdo con el invento se pondrán en evidencia en el curso de la descripción que sigue, conjuntamente con los cuadros anexos (figuras 1, 2, 3, 4), que representan en diagramas algunas formas preferidas de la realización del invento.

80.

En los cuadros o diagramas del anexo, las referencias tienen la siguiente significación:

EN LA FIGURA 1 :

85.

F - primer ciclo de operaciones

1 - disolvente

2 - hexaclorobenceno en bruto

3 - tratamiento disolvente a la temperatura  $T^1$

4 - separación del líquido y sólidos

90.

5 - residuo insoluble

6 - enfriando el líquido de temperatura  $T^1$  a  $T^2$

7 - manteniendo a la temperatura  $T^2$  para cristalización

8 - separando el depósito de cristales de gamma de su lejía-madre

95.

9 - cristales de gamma

10 - calentando la lejía-madre a la temperatura  $T^1$

S - segundo ciclo de operaciones

11 - hexaclorobenceno en bruto

100.

12 - tratamiento disolvente a la temperatura  $T^1$



105.      13 - separación  
          14 - residuo  
          15 - enfriando a la temperatura  $T^2$   
          16 - manteniendo la temperatura  $T^2$  para cristalización  
          17 - separación  
          18 - cristales de gamma  
          19 - calentando a la temperatura  $T^1$   
          R - se repite el ciclo
110.      EN LA FIGURA 2 :  
          1 - lejía-madre procedente de un ciclo anterior  
          2 - HCH en bruto  
          3 - tratamiento disolvente a la temperatura  $T^1$   
          4 - separando el líquido de los sólidos  
115.      5 - residuo insoluble  
          6 - enfriando el líquido a la temperatura  $T^1$  a  $T^2$ , manteniendo a  $T^2$   
          7 - separando el líquido de los sólidos  
          8 - cristales de gamma  
120.      9 - lejía-madre mantenida a  $T^2$  para un período adicional de cristalización  
          10 - separación  
          11 - cristales de isómeros, por ejemplo, delta  
          12 - calentando la lejía-madre a la temperatura  $T^1$   
125.      R - se repite el ciclo

EN LA FIGURA 3 :

130.      1 - lejía-madre procedente de un ciclo anterior  
          2 - disolvente fresco  
          3 - HCH en bruto



135. 4 - tratamiento disolvente a la temperatura  $T^1$   
5 - separación  
6 - residuo insoluble  
7 - enfriando a la temperatura  $T^2$   
8 - manteniendo a dicha temperatura  
9 - cristalización  
10 - separación  
11 - cristales de gamma  
12 - lejía madre
140. 13 - calentando a la temperatura  $T^1$   
SR - a la destilación, diluyendo con insolubles,  
u otro tratamiento para recuperar el  
disolvente

R - se repite el ciclo

145. EN LA FIGURA 4 :

- 1 - disolvente selectivo  
2 - HCH en bruto  
3 - disolución a la temperatura  $T^1$   
4 - separación
150. 5 - disolución  
6 - residuo insoluble  
7 - enfriando a la temperatura  $T^2$   
8 - cristalización  
9 - calentando a la temperatura  $T^1$
155. 10 - separación  
11 - cristales de gamma  
M. - lejía-madre  
PM.- se elimina parte de la lejía-madre  
11 - eventuales cristalizaciones y separaciones  
160. adicionales



Quando se trata de la preparación de HCH enriquecido con gamma o de gamma puro, el procedimiento de acuerdo con el invento se efectúa de la manera siguiente (véase figura 1 de los diagramas):

165.

Una mezcla de isómeros del hexaclorociclohexano conteniendo gamma es tratada a una temperatura  $T^1$  por un líquido que tiene la propiedad de disolver el gamma y, eventualmente una cierta proporción de otros isómeros, tales

170.

por ejemplo, los alfa, beta, delta, etc. La cantidad de líquido es elegida, preferentemente, de manera que baste para disolver la totalidad del gamma presente en la mezcla a tratar. La solución obtenida es enfriada hasta una temperatura  $T^2$  a la cual la solubilidad del gamma se torna inferior al tenor de este isómero en la disolución formada.

175.

El gamma comienza entonces a depositarse en estado sólido, en ese momento la solución está, en general, sobresaturada de gamma y de cualquiera o de todos los otros isómeros que le acompañan. Sin embargo, la velocidad de cristalización del gamma al ser más grande que la de los otros isómeros,

180.

se obtiene un depósito de más de 90% de gamma, con la condición de separarlo del licor-madre antes de lo que los otros constitutivos comienzan a cristalizar.

185.

Después de la separación del depósito rico en gamma, la solución restante puede ser recalentada a  $T^1$  o a otra temperatura del mismo orden que  $T^1$  y ser utilizada a esta temperatura para tratar una nueva porción de mezcla de isómeros de hexaclorociclohexano inicial. Un nuevo enfriamiento a  $T^2$  o a una temperatura por bajo de  $T^1$ , dará

190.

lugar a un nuevo depósito de cristales muy ricos en este último depósito que se separará antes de que los otros



isómeros comienzan a precipitar. Se puede repetir así el ciclo de recalentamientos, disoluciones, enfriamientos y separaciones de los sólidos como se ha descrito tantas veces como resulte útil.

195. Sin salir del marco del presente invento, se puede efectuar dicho ciclo una sola o varias veces, en combinación con operaciones utilizadas en los procedimientos conocidos.

200. Las temperaturas empleadas en el procedimiento de acuerdo con el invento deben ser elegidas de manera que la temperatura de disolución designada por  $T^1$  sea inferior al punto de ebullición de la solución bajo la presión a la cual se trabaja y que la temperatura de precipitación designada con  $T^2$  sea superior al punto de solidificación de la solución formada.

205. Se entiende bien que toda clase de operaciones usuales en la técnica de la cristalización, tales como la agitación, cebamiento con gérmenes cristalinos, clarificación de los cristales con un líquido puro o con una solución, decantación, centrifugación, etc., pueden aplicarse ventajosamente en diferentes fases del nuevo procedimiento descrito.

210. El procedimiento es también aplicable a las mezclas técnicas de hexaclorociclohexano obtenidas por cloruración fotoquímica del benceno y a las mezclas de isómeros, comprendiendo gamma, obtenidas por otras vías o previamente enriquecidas o empobrecidas de gamma.

215. Según la naturaleza de los constituyentes y sus proporciones en las mezclas de las cuales se trata de extraer el gamma y según la naturaleza del solvente utilizado,

220.



se elegirá consiguientemente la proporción del líquido disolvente, las temperaturas  $T^1$ ,  $T^2$ , la diferencia  $T^1, T^2$ , las duraciones de precipitación, etc.

225. La manera de elegir y regular esos diversos factores será ilustrada, por una parte, por los detalles operatorios más abajo mencionados referentes al caso particular bastante importante de la mezcla bruta obtenida por cloruración del benceno, y, por otra parte con ayuda de ejemplos.
230. Por cloruración fotoquímica del benceno, en las condiciones conocidas, se obtiene, al lado de los isómeros alfa, beta, gamma, delta y epsilon de hexaclorobenceno, también heptaclorociclohexanos, octoclorociclohexanos, así como derivados aún más clorados del ciclohexano y también de los derivados mono y policlorados del benceno. El conjunto de esos diferentes cuerpos, distintos del isómero gamma será denominado en lo que sigue "otros constituyentes".
235. Estos otros constituyentes representan generalmente 85 a 90 % del peso de la mezcla en la que el gamma no entra más que de un 10 a un 15 %. La mezcla puede ser tratada de acuerdo con el procedimiento del invento descrito más arriba, utilizando un solvente tal como por ejemplo, el metanol, el etanol, el isopropanol, el benceno, el tolueno, el tetracloruro de carbono, el tetracloroetano, u otro solvente o mezcla de solventes, en cantidad preferentemente lo suficientemente justa para disolver todo el gamma presente. Una cierta proporción de los otros constituyentes pasa igualmente en solución. Preferentemente se eligen los solventes cuyo peso necesario para tratar un kilogramo de producto está comprendido entre 0,250 kg. y 5 kg. La temperatura de disolución  $T^1$
- 240.
- 245.
- 250.



- será preferentemente, inferior o igual a 60°C. mientras que el enfriamiento se efectuará preferentemente de manera de no descender por debajo de  $T_2 = - 20^\circ\text{C}$ . Así, por ejemplo, si se opera a  $T^1 = 20^\circ\text{C}$ . con metanol como líquido
255. disolvente se necesita de 1,1 kg. a 1,7 kg. de él por kilogramo de hexaclorociclohexano bruto conteniendo de 10 a 15% de gamma; ésto resulta del valor de la solubilidad del gamma en la solución metanólica a 20°C; si se empleara para la disolución una proporción de metanol la que acaba
260. de indicarse todo el gamma contenido en el producto a tratar no sería extraído y quedaría en los insolubles. Sin embargo, por enfriamiento de la solución saturada se obtendría siempre gamma tan puro como si se hubiese utilizado de 1,1 a 1,7 kg. de metanol por kilogramo de hexaclorociclohexano bruto. Si el líquido disolvente hubiera sido
265. por ejemplo el isobutanol y se hubiera operado a  $T^1 = 30^\circ\text{C}$ . la proporción de ese disolvente a emplear preferentemente sería de 2.0 a 3.3 kg. por kilogramo de hexaclorociclohexano bruto; si se hubiera empleado el triclorostileno a
270.  $T^1 = 15^\circ\text{C}$  no se hubiera necesitado más que 0,25 a 0.33 kg. de él.

- Con los disolventes usuales, tales como metanol, tetracloruro de carbono, etc., las temperaturas  $T^1$  y  $T^2$  más prácticas están comprendidas, como se ha indicado más arriba
275. entre 60°C. y 20°C., la diferencia  $T_1 - T_2$  que regula la tasa de cristalización están en general comprendidas entre 5° y 50°. Por ejemplo, puede fijarse ventajosamente  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente en 25°C. y 0°C, 15°C y 15°C o en otros valores; estas cifras están dadas solamente a título de ejemplo
280. no limitativo.



285. En general es preferible para la pureza del gamma a obtener, regular esas temperaturas de manera que el coeficiente de cristalización del gamma, es decir, el porcentaje de gamma precipitado a  $T^2$ , con relación a la cantidad de dicho cuerpo en solución a  $T^1$ , no sobrepase a 70%.

290. En efecto en cuanto sea posible, es necesario que la cristalización de todo el gamma esté terminada antes de que comience la de los otros constituyentes que pueden encontrarse en estado de sobresaturación en la misma solución.

295. Para eso, la duración de la cristalización del gamma debe ser regulada en consecuencia. Cuando las temperaturas  $T_1$ ,  $T_2$  y el solvente han sido elegidos de manera de tener una tasa de cristalización superior a 40%, es de interés, para la pureza del gamma, en que los tiempos de cristalización sean tanto más cortos cuanto más elevadas sean dichas tasas o coeficientes.

300. Con coeficientes de cristalización inferiores a 40% y sobre todo, cuando las soluciones-madres de cristalización no estén sobre-saturadas con otros cuerpos que no sean los isómeros alfa, beta, gamma, el procedimiento de acuerdo con el invento da resultados especialmente buenos, sin que una limitación muy rigurosa de la duración de la cristalización será necesaria.

305. El depósito cristalino obtenido es separado de su licor-madre por decantación, centrifugación, filtración o por cualquier otro medio adecuado. Es de interés, lavar o clarificar dichos cristales con un poco de solvente puro o con otro líquido para eliminar el licor-madre que los impregna y que contiene los "otros constituyentes".

310.

199476



Una operación conducida, según lo que se ha dicho en los siete párrafos precedentes, puede permitir la extracción de 10 a 60% de todo el gamma inicialmente presente en el hexaclorociclohexano tratado; sin embargo, la extracción puede alcanzar de 80 a 95% si se procede de acuerdo con ese otro rasgo particular del presente invento que consiste en efectuar la disolución, no ya en un líquido puro, sino en una solución que contiene ya el gamma y los "otros constituyentes", preferentemente en saturación o sobre-saturación con gamma, o eventualmente con isómeros alfa y beta.

Para efectuarlo puede prepararse por adelantado una solución principalmente de isómero gamma en el líquido disolvente, elegido de acuerdo con las consideraciones anteriormente expuestas. Esta solución será preferentemente saturada o sobre-saturada a la temperatura  $T^2$  definida precedentemente. Se puede preparar bastante económicamente una tal solución tratando por ejemplo con el líquido elegido alguna mezcla residual de isómeros de hexaclorociclohexano pobre en gamma. Pero una manera de operar particularmente conveniente consiste en efectuar un primer ciclo de disolución y precipitación, partiendo del líquido disolvente puro, como ha sido descrito en los siete párrafos citados más arriba, luego, después de la separación del gamma depositado a temperatura  $T_2$ , recalentar el licor madre a  $T_1$  y servirse de él para tratar una nueva porción de hexaclorociclohexano bruto. Nuevos ciclos de disolución y de precipitación pueden entonces repetirse tantas veces como sea necesario, la solución separada del depósito de gamma es re-utilizada cada vez para la disolución del gamma de una nueva porción de hexaclorociclohexano bruto y así

199476

8 SEP.



sucesivamente (figura 1).

Una manera tal de operar puede permitir la extracción de 80 a 95% del gamma contenido en el HCH de partida, en forma de cristales a más de 90% de este isómero.

345. Es ventajoso, para el rendimiento de gamma, eliminar previamente de la mezcla de isómeros a tratar los mono y policlorobencenos; ésto puede ser efectuado por arrastre con vapor de agua, por destilación y por cualquier otro procedimiento conocido.

350. El gamma de más de 90% así obtenido, puede ser aún purificado por una o varias re-cristalizaciones en un solvente; puede obtenerse así un producto que comprende por lo menos 99% de isómero gamma. La solución de re-cristalización, después de la separación de los cristales con más de

355. 99% de gamma puede ser utilizada como líquido disolvente para la extracción del gamma en las condiciones del procedimiento, de acuerdo con el invento. Al modo operatorio con re-utilización de las soluciones madres que constituyen una de las características del invento, se aplican las mismas

360. reglas que han sido enunciadas más arriba, así es también preferible que el coeficiente de cristalización en cada ciclo sea inferior a 70%; un producto con alto tenor de gamma puede obtenerse cuando ese coeficiente no sobrepasa el 70%; sin embargo, es preferible que sea inferior a 40%.

365. De acuerdo con las condiciones operatorias y los solventes elegidos, ciertos constituyentes del hexaclorociclohexano tratado pueden concentrarse en los licores madres en los reciclamientos de éstos; estos constituyentes, tales por ejemplo, el isómero delta, los heptaclorociclohexanos

370. de puntos de fusión de 85°, 157°, 146°C., etc., pueden



por lo tanto llegar finalmente a la saturación o eventual-  
mente a la sobre saturación en los licores madres y tener  
tendencias a cristalizar a T2 conjuntamente con el gamma.

375. En esos casos, el procedimiento de acuerdo con  
el invento, permite obtener también gamma de pureza deseada  
en ciclos sucesivos re-utilizando los licores madres de  
cristalización, y basta para ello con efectuar una o varias  
veces la operación suplementaria siguiente. Después de uno  
o varios ciclos de disolución y de cristalización del gamma,  
380. el licor madre separado del gamma es mantenido a una tempe-  
ratura igual o inferior a T2 durante cierto tiempo para de-  
jar cristalizar una fracción rica en impurezas; ésta es se-  
parada a su vez y es solamente entonces que el licor madre  
así regenerado es recalentado a T1 para ser utilizado en  
385. una nueva extracción de gamma del producto inicial (fig.2.)

- La principal impureza del gamma que se elimina  
por dicha operación suplementaria, es más a menudo el isóme-  
ro delta del hexaclorociclohexano. Se constata que con cier-  
tos solventes, por ejemplo, los alcoholes alifáticos, un gran  
número de ciclos operatorios puede ser efectuado, antes de  
que se produzca una sobre-saturación de los licores madres  
de cristalización en este isómero delta; en otros solventes  
ella puede tener lugar, y por el contrario, al final de al-  
gunos ciclos, éste sucede, por ejemplo, cuando se emplean  
390. hidrocarburos alifáticos o sus derivados inlogenados para  
extraer el gamma de la mezcla inicial. Se comprende que en  
estos últimos casos se tiene interés en recurrir a la opera-  
ción suplementaria descrita más arriba, a fin de eliminar  
395. el delta en sobre-saturación. Se entiende también que en  
400. virtud de lo que ha sido explicado sobre las duraciones de



405. cristalización, éstas deben ser abreviadas en los ciclos en que comienza a aparecer la sobre saturación en delta, si se desea continuar para obtener un gamma de mayor tenor; los ejemplos 7 y 10 a 12 ilustran esta manera de proceder, sin limitar sin embargo el procedimiento a los datos particulares que allí se encuentran.

410. De fracciones ricas en delta, obtenidas de esta manera es posible separar, por re-cristalización, el isómero delta substancialmente puro. El método descrito puede, por lo tanto, ser utilizado para la extracción de dicho cuerpo de las mezclas de isómeros del hexaclorociclohexano que contienen. Permite asimismo la separación de otros constituyentes del hexaclorociclohexano bruto, tales, por ejemplo los heptaclorociclohexanos cuando se encuentran en el producto inicial (mezcla).

415. Una variante del procedimiento, de acuerdo con el invento, consiste en re-utilizar en cada ciclo el licor-madre de la operación precedente adicionada de solvente fresco (figura 3).

420. Otra característica subsidiaria del invento, es la posibilidad de operar en una ausencia de todo líquido disolvente extraño distinto de ciertos compuestos existentes en las masas sólidas de hexaclorociclohexano bruto, proveniente de la cloruración fotoquímica del benceno. Esas masas

425. contienen al lado de los isómeros del hexaclorociclohexano diversos sub-productos clorados algunos de los cuales forman mezclas aceitosas de bajo punto de fusión, que pueden desempeñar el papel de líquido disolvente, en el procedimiento de acuerdo con el invento, ya sean solos o ya sean adicionados

430. de otros líquidos, separados del hexaclorociclohexano bruto,



435. por un medio usual, estas mezclas aceitosas, tomadas en cantidad suficiente pueden ser utilizadas en el tratamiento del producto bruto a una temperatura  $T^1$  para dejar cristalizar enseguida el gamma a una temperatura  $T^2$  más baja que  $T^1$ , como acaba de describirse para otros líquidos disolventes.

440. Sin embargo, la aplicación racional del procedimiento del invento permite utilizar ventajosamente esas mezclas aceitosas, sub-productos del hexaclorociclohexano, sin su preparación previa a partir del producto bruto o por otro medio.

445. Basta para ello con practicar el procedimiento, tal como ha sido descrito, comenzando con un líquido disolvente del gamma en el cual son solubles los aceites en cuestión; este líquido puede ser, por ejemplo, metanol, etanol, tricloroetileno, etc., los ciclos operatorios se repetirán enseguida re-utilizando cada vez el licor-madre separado del gamma que ha precipitado; el volumen de este licor aumenta en cada ciclo como consecuencia de la disolución de

450. las mezclas aceitosas mencionadas y de los otros compuestos solubles; antes de servirse de ellos, en cada nueva vez, para el tratamiento del hexaclorociclohexano bruto, se eliminará una parte de ella, de manera de traer el volumen líquido utilizado al valor compatible con las condiciones de

455. fabricación fijadas. Después de cada uno de los ciclos sucesivos el líquido es más rico en producto aceitoso y más pobre en disolvente inicial. Es comprensible que después de un número suficiente de ciclos, la proporción de este último pueda tornarse ínfima y que el líquido disolvente esté entonces constituido prácticamente por la mezcla aceitosa pro-

460.



veniente del propio hexaclorociclohexano bruto.

465. Así, el invento permite, entre otras cosas no utilizar los líquidos disolventes extraños más que a título de auxiliares puestos en juego una sola vez, en el primer ciclo operatorio y eliminados enseguida progresivamente, hasta que la fabricación funcione sin ellos. De allí, resulta evidentemente una economía considerable de material lo que constituye una de las ventajas del procedimiento de acuerdo con el invento.

470. Si el líquido disolvente utilizado para la partida es un líquido destilable sin demasiadas dificultades, o un líquido miscible con agua, es posible eliminarlo fácilmente en cualquier momento deseado, por ejemplo, después de 12 a 15 ciclos operatorios destilándolo o bien agregando 475. agua al licor-madre, después de una separación del gamma.

Tomando a título de ejemplo el paso de un licor-madre alcohólico, una adición de agua provoca su separación en dos capas una de las cuales está constituida por el alcohol acuoso que puede ser recuperado, la otra contiene los com- 480. puestos clorados, hexaclorociclohexanos y otros, comprendidos en ella las mezclas aceitosas de bajos puntos de fusión de que se ha hablado más arriba. Esta segunda capa comprendiendo el conjunto de los compuestos clorados puede ser utilizada para la preparación de productos insecticidas, por

ejemplo, por su incorporación a cargas sólidas absorbentes. 485. O bien, cuando es suficientemente rica en compuestos que disuelven el gamma puede ser empleada en el conjunto de operaciones que comporta el procedimiento.

Así como se ha visto precedentemente, un gamma 490. de más de 90% obtenido por el procedimiento del invento,



495. puede ser purificado a más del 99% por re-cristalización en un solvente; utilizando a este efecto, por ejemplo, alcohol, se puede recuperar el solvente agregándole agua, cuando se ha tornado demasiado impuro. Esto hace precipitar las impurezas que, después de la decantación, pueden ser agregadas al licor-madre del gamma mientras que la solución acuosa del alcohol es tratada para la recuperación de éste como se indica en el párrafo precedente.

500. En lo que concierne al sobrante del licor-madre del gamma que es de tiempo en tiempo abstraído cuando se opera por ciclos repetidos con dicha mezola aceitosa puede ser utilizado ventajosamente para preparar insecticidas emulsionables.

505. Una de las ventajas importantes del procedimiento del invento y de sus diversas variantes, es la posibilidad que ofrece de obtener directamente productos de más de 90% de gamma o aun de gamma substancialmente puro. Naturalmente, es aún más fácil preparar por este mismo procedimiento productos menos concentrados en gamma; así como mezclas de hexaclorociclohexano enriquecido con gamma de título inferior a 90% hasta por ejemplo 15% pueden ser obtenidos fácilmente eligiendo valores cada vez mayores para uno o varios parámetros: T1-T2, coeficientes de cristalización, duraciones de cristalización. Tales productos pueden, por ejemplo, ser obtenidos con coeficientes de cristalización que sobrepasen el 70%.

515. Es claro que no se saldrá del dominio del presente invento combinando entre sí diversos modos operatorios que son posibles por la aplicación de lo que acaba de describirse o combinándolos con procedimientos ya conocidos.

520.



También los ejemplos que siguen no limitan en absoluto el dominio del invento, sino que ayudan solamente a ilustrar por medio de algunas aplicaciones particulares, no limitativas.

525. EJEMPLO 1 :

Se agita, durante 4 horas 20 kg. de hexaclorociclohexano bruto industrial que contiene 11,5% de gamma con 20 kg. de tetracloruro de carbono; la operación se efectúa a 20°C. Se separa la solución por filtración y se la enfría a 1°C. revolviendo. Se forman cristales en el seno de la solución; se los enjuga y se obtiene 0,8 kg. de producto cristalino.

El producto así obtenido, luego de la separación del licor-madre sin precauciones especiales, contiene:

535.	Hexaclorociclohexano isómero gamma .....	97.7%
	Hexaclorociclohexano isómero alfa .....	0.7%
	Hexaclorociclohexano isómero delta .....	0.4%
	Hexaclorociclohexano isómero beta.....	0.1%
540.	Heptaclorociclohexano isómero que funde a 85° C. ....	0.3%
	Heptaclorociclohexano isómero que funde a 157° C. ....	0.1%
	no dosado .....	0.7%
		100. %

545. Los 0.800 kg. de gamma sensiblemente puros obtenidos corresponden a un rendimiento de 35% con relación al gamma contenido en la mezcla de hexaclorociclohexano tratado.

EJEMPLO 2 :

550. Se revuelve, durante 1 hora a 15°C. 18 kg. de hexa-



555. clorociclohexano de 12,5% de gamma, con 20 kg. de alcohol metílico. Después de la separación de los insolubles y de su aclaramiento con una pequeña cantidad de alcohol metílico, se enfría la solución a 1°C. durante 10 horas. Se forma en el seno del líquido cristales que son separados y lavados con alcohol. Se obtienen 780 gramos de gamma sensiblemente puro, o sea un rendimiento de extracción de 34.5%.

EJEMPLO 3 :

560. 23 kg. de solución metanólica, conteniendo 1'1 kg. de isómero gamma; 0'9 kg. de alfa más beta, 1 kg. de delta y 1 kilo de otros policlorociclohexanos, principalmente heptaclorociclohexano, quedando después de la cristalización de gamma, preparados según el ejemplo 2, son utilizados para tratar a 25°C. 6 kg. de hexaclorociclohexano bruto que contienen 11.75% de gamma. La solución separada de los insolubles se enfría y se mantiene durante 5 horas a 2°C. revolviendo. Los cristales constituidos por gamma sensiblemente puro, son separados y la solución utilizada de nuevo para tratar 6 kg. de hexaclorociclohexano bruto a 20°C. Esta operación se repite 11 veces.

565. Se obtiene así una media de 0.615 kg. de gamma por operación. Es decir, un rendimiento medio de 87.5% con relación al gamma inicial. El gamma así aislado contiene menos de 3% de otros constituyentes.

575. La solución final encierra 310 gramos de isómero delta cada 1.000 gra. de metanol. Está saturada a 25°C. de isómero  $\gamma$  = 85°C. del heptaclorociclohexano, puesto que se constata que el residuo insoluble de la undécima extracción contiene prácticamente la misma cantidad de este isómero que el producto tratado.

580.



EJEMPLO 4 :

Después de 11 ciclos operatorios, tal como se ha descrito en el ejemplo 3, el licor-madre de cristalización del gamma presenta la composición siguiente:

585.	Heptaclorociclohexano que funde a 85°C....	9.0 partes en peso
	Heptaclorociclohexano que funde a 157°C...	4.95 " " "
	Hexaclorociclohexano gamma .....	7.0 " " "
	Hexaclorociclohexano delta .....	15.- " " "
	Hexaclorociclohexano alfa y beta .....	4.50 " " "
590.	Otros compuestos clorados .....	9.55 " " "
	Alcohol metílico .....	50.0 " " "
		<u>100.00</u>

Se revuelven 22 kg. de este licor a 25°C. durante 5 horas con 6 kilos de hexaclorociclohexano bruto proveniente de la cloruración fotoquímica del benceno y que contiene 11.75% de isómero gamma.

El licor es separado en seguida de los cristales que se enjugan. Se le enfría a 2°C. y se le mantiene a esta temperatura durante 5 horas revolviendo. Se forman cristales que son enjugados. Su peso es de 0.640 kg. y su composición :

600.	Gamma hexaclorociclohexano .....	97.2%
	Alfa " .....	1.3%
	Beta " .....	rastros
605.	Delta " .....	0.3%
	Hepta " .....	0.4%
	no dosado .....	0.8%
		<u>100.00</u>

El rendimiento en gamma obtenido con relación al gamma del producto de partida es de 88%.

610.

199476 6 SEP.



EJEMPLO 5 :

615. Se trata, a 45°C. 14 kg. de hexaclorociclohexano enriquecido a 35% de gamma, con 14 kg. de esencia de petróleo hirviendo entre 100 y 110°C. Por enfriamiento de la solución a 15°C. se obtienen 1850 gramos de gamma sensiblemente puro, es decir, un rendimiento de extracción de 38%.

EJEMPLO 6 :

620. 6 kg. de hexaclorociclohexano bruto de 12.5% de gamma son tratados a 25°C. con 23 kg. de licor-madre del gamma obtenido en el ejemplo 5. La solución resultante es enfriada a 3°C. durante 5 horas. Se recogen 0.660 kg. de cristales de 95% de gamma con un rendimiento de 84%. El ciclo de operaciones es repetido en las mismas condiciones con una nueva porción de 6 kg. de hexaclorociclohexano  
625. bruto; proporciona 0.680 kg. de cristales a 96.5% de gamma con un rendimiento de 88%.

EJEMPLO 7 :

El producto de partida es un hexaclorociclohexano enriquecido cuya composición es la siguiente:

630.	Hexaclorociclohexano isómero alfa .....	7 %
	Hexaclorociclohexano isómero beta .....	5 %
	Hexaclorociclohexano isómero gamma .....	24 %
	Hexaclorociclohexano isómero delta .....	40 %
	Heptaclorociclohexano .....	18 %
635.	indosado .....	<u>5 %</u>
		<u>100 %</u>

640. Se revuelve a 20° C. durante 3 horas, 31 kg. de éste hexaclorociclohexano y 62 kg. de tetracloruro de carbono, luego se separa el insoluble. Este está constituido esencialmente por el isómero delta del HCH, comprendiendo

6 SEP.



199476

un poco de beta.

La solución saturada obtenida es enfriada a 1°C. y revuelta durante 1½ hora. Se aísla por filtración 3.500 gramos de cristales de 93% de gamma, lo que representa un rendimiento de 41%.

645.

La solución resultante es mantenida de nuevo a 1°C. durante 5 horas revolviendo. Se aísla entonces, por filtración 1.950 gramos de cristales constituidos sobre todo de delta.

650.

EJEMPLO 8 :

Se revuelve a 20°C. 7 kg. de hexaclorociclohexano bruto, comprendiendo 11.7% de gamma, con 20 kg. de alcohol isobutílico. La solución obtenida es empleada a 5°C., revolviendo. Los cristales formados son del gamma sensiblemente puro. Pesen 350 gramos, lo que representa un rendimiento de 40%.

655.

EJEMPLO 9 :

Se tratan 15 kg. de hexaclorociclohexano de 12.5% de isómero gamma con 20 kg. de tetracloroetano a 35°C. Se separa la solución obtenida del residuo insoluble y se la enfría a 2°C.; se recoge entonces un depósito de 0.460 kg. de gamma de 95% de pureza, con un rendimiento de 23%.

660.

La solución-madre de ese depósito se recalienta entonces a 35°C. y se revuelve con 5 kg. de hexaclorociclohexano de 12,5% de gamma; después de su separación del residuo insoluble se la enfría a 2°C., lo que da lugar a un depósito de 0,510 kg. de producto cristalino de 96% de gamma con un rendimiento de 74% en este último.

665.

La solución-madre que queda es entonces utilizada en una segunda operación idéntica a la precedente, lo que

670.



da 0,490 de producto con 94% de gamma con un rendimiento de 74%. Un tercer ciclo operatorio idéntico de 0,540 kg. de producto de 92% de gamma con un rendimiento de 79%.

EJEMPLO 10 :

675.

Se revuelve durante 3 horas a 25°C. 2.000 gm. de HCH de 12,5% de gamma con 2.000 gm. de esencia de petróleo hirviendo entre 105 y 110°C. La solución obtenida, después de separado el insoluble, es enfriada a 3°C. Después de 5 horas de cristalización, se obtienen 77 gm. de cristales

680.

de 98% de gamma (coeficiente de cristalización 31%).

El licor madre resultante es utilizado para tratar en las mismas condiciones 600 gm. de hexaclorociclohexano bruto de 12,5% de gamma de 97% de pureza.

685.

Igualmente se obtiene en un tercer ciclo 60 gm. de gamma de 97% de pureza.

Un cuarto ciclo efectuado en las mismas condiciones proporciona 80 gm. de cristales que comprenden solamente 75% de gamma (duración de cristalización 5 horas).

690.

En una otra serie de operaciones, el cuarto ciclo se efectúa enfriando a 3°C. en las condiciones siguientes (figura 2):

- duración de cristalización: una hora solamente.

Los cristales obtenidos: 60 gm. contienen 90% de gamma en lugar de 75% como se ha visto más arriba.

695.

- la solución residual se enfría a 3°C. y se mantiene 3 horas a esta temperatura. Se obtienen 25 gm. de cristales constituidos sobre todo de delta - hexaclorociclohexano; la solución madre separada sirve para nuevas extracciones.

EJEMPLO 11 :

700.

Se parte de una mezcla de 65% de delta y 10% de

199476

6 SEP.



705. gamma. Se revuelve durante 2 horas a 30°C. 350 gm. de esa mezcla con 2.000 gm. de esencia de petróleo hirviendo entre 105 y 110°C. Después de la separación de los insolubles, se enfría la solución resultante a 3°C. durante 6 horas. Se aísla entonces por filtración 50 gm. de delta substancialmente puro.

710. La solución resultante se utiliza de nuevo para tratar, a 30°C. 100 gm. de producto de 65% de delta. Por enfriamiento de la solución se obtienen 50 gm. más de delta puro.

La operación puede ser renovada y se separa del delta puro en tanto que la solución no esté saturada de gamma.

EJEMPLO 12 :

715. Se tratan a 20°C., 1.000 gm. de HCH bruto de 13% de gamma con 4.000 gm. de esencia de petróleo 105 - 110, saturada de gamma y delta a menos 5°C. (solución proveniente de tratamientos anteriores). Después de la separación de los insolubles se enfría la solución a - 5°C. y se mantiene 6 horas a esta temperatura. Se separa luego por filtración 140 gm. de cristales.

720. Estos cristales son agitados a 60°C. con 300 gm. de alcohol metílico; luego se enfría a 0°C. y se aíslan los cristales por filtración; se obtiene 80 gm. de gamma sensiblemente puro.

725.

EJEMPLO 13 :

730. Se revuelven 1.200 gm. de HCH bruto de 12% de gamma, durante 2 horas con 1.000 gm. de una solución madre metanólica, proveniente de una operación precedente, la temperatura se mantiene a 45°C. Después de la separación de



los insolubles, la solución resultante es enfriada a - 10°C. y mantenida 15 horas a esta temperatura. Los cristales formados son separados: 260 gm. de 50% de gamma. La solución residual final encierra en total 40 gm. de gamma; el coeficiente de cristalización es, pues de 76%.

735.

EJEMPLO 14 :

Se agitan durante dos horas a 25°C., con 600 g. de hexaclorociclohexano bruto que tenga una proporción de 12% de isómero gamma, 2.350 g. de solución metanólica que contenga, en peso:

740.

Isómero gamma ..... 7% aproximadamente  
Isómero alfa más beta .... 4%  
Isómero delta ..... 15%  
Heptaclorociclohexano .... 35%

Después de la separación del residuo insoluble, la solución se enfría a 2°C. y se agita durante 5 horas a esta temperatura. Se forman 66 g. de cristales con un contenido de 96% de isómero gamma. Después de la separación del isómero gamma, la solución se mantiene durante 48 horas a 4°C. Se consiguen 25 g. de cristales que contienen 80% de heptaclorociclohexano y 10% de isómero delta de hexaclorociclohexano.

750.

En los ejemplos citados, la velocidad de agitación es tal que los cristales se forman en el líquido y permanecen en suspensión en toda la masa de éste y, además el enfriamiento permanece uniforme en toda la suspensión. La duración del enfriamiento, esto es, el tiempo necesario para rebajar la temperatura desde  $T_1$  a  $T_2$ , está comprendido, en todos los Ejemplos, entre 20 y 30 minutos; los períodos (duraciones) de cristalización indicados, son aquellos durante los cuales el medio, ya enfriado a  $T_2$ , se agita con

755.

760.



- objeto de conseguir la cristalización. Este modo de proceder se ha comprobado que resulta especialmente ventajoso al aplicarlo en grado industrial; en particular, la agitación adecuada da lugar a una cristalización rápida y más uniforme, e impide la formación de costras o depósitos cristalinos en las paredes de las vasijas. Sin embargo, se comprenderá que es posible aplicar velocidades de enfriamiento distintas y sin agitación. El ejemplo siguiente se refiere a un caso de una operación en la que el enfriamiento se realizó sin agitación y en el que se obtuvieron resultados satisfactorios. Este ejemplo pone también de relieve la adición de nuevo disolvente al líquido o solución madre.

EJEMPLO 15 :

775. Se utilizan 23 kg. de una solución metanólica que contiene 1,1 kg. de isómero gamma, 0,9 kg. alfa más beta, 1 kg. de delta y 1 kg. de otros policlorociclohexanos -principalmente heptaclorociclohexano- para tratar a 25°C. 1 kg. de hexaclorociclohexano con una proporción de 65% de isómero gamma (el resto constituido, principalmente, por isómeros alfa y beta). Después de la separación de la pequeña cantidad de productos insolubles presentes, la solución resultante se enfría sin agitación. El enfriamiento se continúa durante 6 horas hasta alcanzar una temperatura de 0°C. a la que se mantiene la solución durante 22 horas. Se obtiene 0,580 kg. de cristales con una proporción de 97,2% de isómero gamma.
- 780.
- 785.
790. La solución resultante se mezcla con 0,150 kg. de metanol y vuelve a usarse para tratar nuevamente 1 kg. de hexaclorociclohexano con un contenido de 65% de isómero gamma.



Este ciclo de aplicación se repite ocho veces y cada una de ellas se obtiene de 0,520 a 0,640 kg. de cristales con una proporción de 93 a 98,1% de isómero gamma.

795. De acuerdo con otra modificación de este invento, es posible ampliar la aplicación del método a que el mismo se refiere a la separación de otros isómeros de hexacloruro de benceno -hexaclorociclohexano- o de policlorociclohexanos que tengan una composición a él semejante; permite además, llevar a cabo la separación de isómero partiendo de  
800. hexacloruro de benceno de cualquier grado de pureza deseado.

De acuerdo con una de las características principales de este invento, la proporción de un compuesto dado en el depósito cristalizado, se regula controlando la relación de cristalización de este compuesto. Como anteriormente se indicó, por relación de cristalización se entiende,  
805. en este caso, el porcentaje ponderal de una substancia, depositado a una temperatura  $T_2$ , con respecto al peso del mismo compuesto contenido en la solución a la temperatura  $T_1$ .

De acuerdo con otras características de este invento, el control de la relación de cristalización se lleva a cabo bien ajustando la diferencia de temperaturas  $T_1 - T_2$ , o bien variando la duración de la cristalización, es decir, el período de tiempo durante el cual la solución se mantiene a la temperatura  $T_2$ , o finalmente, actuando a la vez sobre  
810. estos dos factores. Estos controles se llevan a efecto para una velocidad (o marcha) dada del enfriamiento desde  $T_1$  a  $T_2$  y para una forma y velocidad dadas de agitación (remoción).  
815.

Cuando una solución contiene varios isómeros de hexaclorociclohexano y, además, eventualmente, de otros policlorociclohexanos tal como, por ejemplo, los heptaclorociclo-  
820.



hexanos o los optoclorociclohexanos, etc., la substancia a separar, que se deposita, va generalmente acompañada de uno o más constituyentes distintos de la solución.

825. De acuerdo con este invento, la proporción de la substancia a separar en el depósito cristalino, se aumenta reduciendo la relación de cristalización, consiguiéndose esto disminuyendo la zona de temperaturas  $T_1 - T_2$ , por la reducción de la duración de la cristalización, o por estas dos medidas simultáneamente.
830. El aumento en el depósito del contenido de la substancia a separar, es decir, la pureza de la substancia, va generalmente aparejada con una cierta reducción en el rendimiento, con respecto a la cantidad de esta misma substancia inicialmente disuelta.
835. El rendimiento, por otra parte, se aumenta elevando la relación de cristalización y, en general, para una relación dada, ampliando el período de cristalización.
840. Con objeto de aclarar por algunos ejemplos lo que antes se ha indicado, figuran a continuación cuatro tablas que sin efecto limitador alguno, demuestran la influencia de los factores antes discutidos sobre la cristalización de soluciones que contienen varios componentes de mezclas de hexaclorociclohexano, obtenidos por cloración fotoquímica del benceno.
845. Cada una de estas tablas da los resultados de operaciones en las que se varió la diferencia entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , o la duración de la cristalización, permaneciendo constantes los demás factores. En especial, la velocidad (marcha) de enfriamiento fué tal que se pasó
850. de  $T_1$  a  $T_2$  en unos 25 minutos; las cristalizaciones se rea-

6 SEP.



lizaron con una agitación correspondiente a una velocidad periférica de 3 a 6 metros por segundo.

855. Enfriando más rápida o más lentamente, o procediendo con una agitación mayor o menor, o incluso sin agitación, es posible obtener resultados que, en valor absoluto, difieran algo de los indicados en las Tablas 1 a 4. Por tanto, se comprenderá que no se aparta del alcance de este invento el aplicar el control de  $T_1 - T_2$  y/o la duración de cristalización, tal como se ha descrito, para otras velocidades de enfriamiento y/o velocidades de agitación.
- 860.

TABLA 1 -

$T_1 - T_2$  variable

Cristalización de isómero gamma

865. partiendo de una solución metanólica saturada con isómeros alfa, beta y gamma, conteniendo isómero delta, heptaclorociclohexanos y otras impurezas del hexacloruro de benceno bruto.

	$T_1 = + 30^{\circ}C.$				
	$T_2$	+ 10 <sup>o</sup> C.	0 <sup>o</sup>	-15 <sup>o</sup>	-30 <sup>o</sup>
870.	$T_1 - T_2$	20 <sup>o</sup>	30 <sup>o</sup>	45 <sup>o</sup>	60 <sup>o</sup>
	% de isómero gamma en el depósito cristalino	98	95	87	70

TABLA 2 -

$T_1 - T_2$  variable

Cristalización de isómero delta

875. de su solución saturada a 35<sup>o</sup> C. en éter de petróleo, conteniendo isómeros gamma, y alfa, y heptaclorociclohexanos.



880.	$T_1 = + 35^\circ\text{C.}$				
	$T_2$	$+ 5^\circ\text{C.}$	$-5^\circ$	$-15^\circ$	$-25^\circ$
	$T_1 - T_2$	$30^\circ\text{C.}$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$
	% de isómero delta en el depósito cristalino	96	92	88	65

885. TABLA 3 -

$T_1 - T_2$  constante: duración de cristalización variable

Cristalización de isómero gamma

partiendo de la misma solución en metanol que en el caso de la Tabla 1.

890.

$T_1 = + 30^\circ\text{C.}$

$T_2 = - 8^\circ\text{C.}$

$T_1 - T_2 = 38^\circ\text{C.}$  que corresponde a una relación teórica de cristalización de 66%

895.	Duración de cristalización en horas	2	4	6	12	80
	% de isómero gamma en el depósito cristalino	98	97	96	80	72

TABLA 4 -

$T_1 - T_2$  constante: duración de cristalización variable

900.

Cristalización de isómero delta

partiendo de la misma solución en éter de petróleo que en el caso de la Tabla 2.

$T_1 = + 35^\circ\text{C.}$

$T_2 = 0^\circ\text{C.}$

905.  $T_1 - T_2 = 35^\circ\text{C.}$  que corresponde a una relación teórica de cristalización del 58%.

	Duración de cristalización en horas	2	4	10	20
	% de isómero delta en el depósito cristalino	95	95	90	82

Con ayuda de valores tales como los que figuran en las



910. Tablas anteriores, es posible trazar gráficas para utilizarlas en el control de las operaciones de fabricación de acuerdo con este invento.

El procedimiento hace posible el emplear una gran variedad de disolventes, incluso aquellos que no son suficientemente selectivos para proporcionar isómero gamma de bastante pureza con los métodos conocidos.

915.

Como se ha descrito anteriormente, un modo de proceder comprende, en resumen, la extracción a una determinada temperatura  $T_1$  y la cristalización por enfriamiento a una temperatura  $T_2$ .

920.

Se ha comprobado que el uso repetido de los líquidos o soluciones madre, en la cantidad antes indicada, conduce a resultados ventajosos, no sólo cuando la cristalización se produce por el enfriamiento de la solución, sino también cuando se obtiene por cualquier otro medio.

925.

De acuerdo con una característica de este invento, este uso repetido se realiza a continuación de la separación de los cristales formados como, resultado de la evaporación de una parte del disolvente, llevándose la solución (líquido madre) restante a una temperatura conveniente, seleccionada de tal modo que se realice la extracción de una nueva proporción de isómero gamma, u otro, de la mezcla a tratar. En una operación de obtención en la que cada ciclo funciona o de aplicación se realiza sobre las mismas cantidades del material (producto), es preciso que cada vez se añada al líquido madre, después de la separación de los cristales una proporción de disolvente que corresponda a la que se ha evaporado.

930.

935.

Por lo que se refiere a la evaporación del disolvente, puede realizarse a una temperatura superior, igual o

940.



5 SEP. 1957

- inferior a la temperatura  $T_1$  a que se verificó la extracción. El primer caso corresponde, por ejemplo, a la destilación del disolvente a la presión atmosférica. El segundo, que constituye una operación isotérmica, puede llevarse a cabo destilando el disolvente a una presión reducida a la tensión del vapor a la temperatura  $T_1$ , para mantenerlo a la cual deben suministrarse calorías (calor) a la solución.
945. El tercer caso es aquél en que habiéndose evaporado una parte del disolvente por la aplicación de aspiración a la solución, ésta no recibe calor o lo recibe insuficientemente tan solo para impedir el descenso de su temperatura debido a la evaporación. En este caso, se presentan simultáneamente la concentración y el enfriamiento de la solución, lo cual es una doble causa para la cristalización;
950. este modo de actuar es muy ventajoso, especialmente desde el punto de vista térmico.
- 955.

- De acuerdo con otra característica de este invento, la re-circulación o nuevo tratamiento de los líquidos o soluciones madre de cristalización, se aplica cuando ésta se lleva a cabo por la adición de un precipitante, constituido por un líquido dotado de un poder disolvente bajo, o que no sea disolvente, a la solución de hexacloruro de benceno.
- 960.

- En este caso, después de la cristalización y separación del producto depositado, la solución residual se somete a un tratamiento para eliminar de la misma el precipitante añadido; este tratamiento, según la naturaleza de los líquidos presentes puede ser una operación de destilación, de congelación, de absorción, o cualquier otro procedimiento conocido. La solución exenta de precipitante,
- 970.



obtenida de este modo, se utiliza luego para la extracción de una nueva cantidad de hexacloruro de benceno, y el ciclo de las operaciones descritas, puede repetirse muchas veces.

975. Por ejemplo, cuando la extracción del isómero gamma -partiendo del hexacloruro de benceno bruto- se ha realizado por medio de tricloretileno y se ha continuado por una precipitación parcial por adición de pensano, éste se destila después de la separación de los cristales depositados, y la solución tricloretilénica restante sirve para la extracción de una nueva cantidad de hexacloruro de benceno, etc.

985. La pureza de los cristales, puede regularse de un modo análogo al descrito en el caso de realizarse la cristalización por enfriamiento de  $T_1$  a  $T_2$ , o sea, regulando la relación de cristalización o la duración de ésta.

990. Al evaporar una cantidad del disolvente de la solución, la proporción -cantidad- evaporada influye en la relación de cristalización y, por tanto, constituye un factor a regular -con el fin de controlar la pureza del producto a obtener- además de los factores de temperatura y duración de cristalización, anteriormente citados.

995. Cuando la cristalización se obtiene por la adición de un precipitante líquido, los factores adicionales son: la proporción -cantidad- de precipitante añadida, y, desde luego, su naturaleza.

Los ejemplos que figuran a continuación aclaran este invento, del que indican dos aplicaciones especiales, sin limitar desde luego el alcance del mismo.

EJEMPLO 16 :

1000. Se mezclan a 20°C durante una hora, 1100 g: de



una solución etanólica que contenga 60 g. de isómero gamma y 140 g. de otros componentes incluidos en el hexaclorociclohexano bruto, con 340 g. de este último cuerpo que contengan el 11,7% de isómero gamma. La masa se somete a filtración y se calienta para separar por destilación 500 g. de alcohol. A continuación se enfría a 31°C. Se forman 37 g. de cristales que contienen, aproximadamente, 35 g. de isómero gamma.

La solución resultante, después de la separación de los cristales de isómero gamma, se mezcla con 500 g. de alcohol etílico y se agita durante 1 hora a 20°C. con 340 g. de hexaclorociclohexano bruto que contengan el 11,7% de isómero gamma. Después de separar los cuerpos insolubles, la solución se calienta hasta que, por destilación, se separen 500 g. de alcohol. Luego se enfría, a 32°C. Se producen 36 g. de cristales con un 95% de isómero gamma.

EjemPlo 17 -

Se agitan a 20°C. durante 2 horas, 4500 g. de una solución metanólica que contenga 120 g. de isómero gamma y 200 g. de otros componentes del hexaclorociclohexano bruto, con 1680 g. de este cuerpo, con una proporción del 13% de isómero gamma. Se separa el producto insoluble y la solución se somete a la aspiración. Así se separan por destilación 1540 g. de alcohol, calentando mientras tanto el aparato nuevamente para evitar que la temperatura de la solución descienda por debajo de 2°C. Esta temperatura se mantiene durante 1 hora, sin interrumpir la agitación. Se producen 230 g. de cristales que contienen 218 g. de isómero gamma.

La solución resultante se mezcla con 1600 g. de alcohol metílico calentado a 20°C. y agitado a esta tempera-

6 SEP.



tura con 1680 g. de hexaclorociclohexano bruto. Repitiendo las operaciones anteriores, se obtienen 215 g. de cristales con una proporción de 95,5% de isómero gamma.

El procedimiento a que este invento se refiere

1035. puede aplicarse como operación continua en forma de ciclo cerrado o por secciones, de acuerdo con las características esquemáticamente representadas en el diagrama de funcionamiento de la figura 4. En vista de la descripción detallada del procedimiento contenida en los párrafos anteriores, se
1040. juzga innecesario repetir nuevamente la manipulación de un sistema tal como el representado en la figura 4. Sin embargo, debe indicarse que el disolvente selectivo se utilizará primero para poner en marcha el sistema; después del primer ciclo completo, el disolvente selectivo solo se añadirá intermitentemente o de modo continuo, en cantidades relativamente pequeñas, o no se añadirá en absoluto, de acuerdo con lo que precise la condición del líquido o solución madre. Además, la cristalización y las separaciones adicionales y voluntarias -antes de calentar nuevamente a  $T_1$ - pueden comprender el tratamiento regenerativo del líquido madre, tal
1045. como se describió al principio de esta Memoria.
- 1050.

- N O T A -

- Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Francia con fecha
- 1055.
1060. 8 de Septiembre de 1950 bajo el N° 596.389, acogiéndose por



lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE LOS ISOMEROS DEL HEXACLOROCICLOHEXANO"; caracterizándose por lo siguiente:

1065. 1º - Procedimiento para la separación de los isómeros del hexaclorociclohexano y/o de los demás policlorociclohexanos que contengan más de 6 átomos de cloro en su molécula, partiendo de sus mezclas, caracterizado por someter la mezcla a un tratamiento disolvente mediante un líquido que tenga ya en solución uno o varios de dichos cuerpos, por separar la solución así formada y por hacerla cristalizar.

1070. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento disolvente se lleva a cabo a una temperatura  $T_1$  inferior o igual al punto de ebullición de dicho líquido, y la cristalización se realiza por enfriamiento de la solución formada, a una temperatura  $T_2$  superior al punto de congelación de esta solución.

1075. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, caracterizado porque la pureza de los cuerpos a cristalizar está regulada por la variación de la diferencia de temperaturas  $T_1 - T_2$  que se elige tanto más débil cuanto mayor sea la pureza deseada.

1080. 4º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque la cristalización se lleva a cabo en varias etapas sucesivas, cada una de ellas seguida por la separación de los cristales deposita-

1085.

1090.



dos y las cristalizaciones sucesivas se realizan a la misma temperatura o a temperaturas diferentes.

1095. 5º - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque todo o parte del licor-madre de cristalización vuelve a utilizarse como líquido disolvente, para el tratamiento de una nueva cantidad de mezcla de isómeros de hexaclorociclohexano y/o de otros policlorociclohexanos de más de 6 átomos de cloro en la molécula.
1100. 6º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque la cristalización se obtiene por evaporación de una parte del disolvente de la solución a una temperatura igual, superior o inferior a la en que se realiza el tratamiento disolvente, y bajo una presión igual o inferior a la presión atmosférica.
1105. 7º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6, caracterizado porque después de la separación de los cristales, al líquido-madre de cristalización se le añade disolvente nuevo y se utiliza otra vez como líquido disolvente para el tratamiento de una nueva cantidad de mezcla inicial.
1110. 8º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado por obtenerse la cristalización por adición a la solución de un líquido precipitante de un poder disolvente más débil o nulo con respecto a los cuerpos que han de cristalizar.
1115. 9º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8, caracterizado porque, después de la separación de los cristales, el líquido precipitante se elimina de la solución que luego vuelve a utilizarse para el trata-
- 1120.



niento disolvente de una nueva cantidad de mezcla inicial.

1125. 10<sup>o</sup> - Procedimiento para la separación de los isómeros del hexaclorociclohexano, caracterizado por ser cíclico y por aplicarse tratando la mezcla por un disolvente selectivo del isómero o de los isómeros que se desea extraer a una temperatura igual o inferior al punto de ebullición, separando el residuo insoluble de la solución formada, enfriando esta solución para obtener la formación de cristales del isómero o isómeros deseados, separando el líquido-madre de los líquidos obtenidos, calentándolo y empleándolo como disolvente para el tratamiento extractivo de una nueva cantidad de mezcla de isómeros.
1130. 11<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10, caracterizado porque el líquido-madre citado, antes de volverse a utilizar para el tratamiento extractivo de una nueva cantidad de isómeros, se somete a una o varias cristalizaciones suplementarias con objeto de separar depósitos cristalinos de composición distinta a la obtenida en la primera cristalización.

1135. 12<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pureza de los cuerpos a cristalizar esté regulada por la variación del grado de cristalización.

1140. 13<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pureza de los cuerpos a cristalizar está regulada por la variación de la duración de cristalización.

1145. 14<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos un depósito cristalino separado está

- 1150.



constituido por una mezcla que contiene más de 15% de isómero gamma del hexaclorociclohexano o, por este isómero prácticamente puro.

1155. 15<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos un depósito cristalino separado está constituido por una mezcla que contiene más de 10% de isómero delta del hexaclorociclohexano o, por este isómero prácticamente puro.

1160. 16<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos un depósito cristalino separado está constituido por una mezcla que contiene más de 15% de heptaclorociclohexano, o por heptaclorociclohexano prácticamente puro.

1170. 17<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, destinado al enriquecimiento o a la extracción del isómero gamma, partiendo del hexaclorociclohexano bruto, caracterizado porque el tratamiento disolvente mencionado se realiza mediante un líquido del cual bastan de 0,25 kg. a 5 kg. para disolver el isómero gamma contenido en 1 kg. de hexaclorociclohexano bruto.

1175. 18<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, destinado al enriquecimiento o a la extracción del isómero gamma, partiendo del hexaclorociclohexano bruto, caracterizado porque el tratamiento disolvente mencionado se realiza a una temperatura  $T_1$  que no excede de +60°C. y la cristalización a una temperatura  $T_2$  superior a -20°C.

1180. 19<sup>a</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la



reivindicación 2, destinado al enriquecimiento o a la extracción del isómero gamma, partiendo del hexaclorociclohexano bruto, caracterizado porque la diferencia entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  está comprendida entre  $5^\circ$  y  $50^\circ\text{C}$ .

1185.

20<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2, destinado al enriquecimiento o a la extracción del isómero gamma, partiendo del hexaclorociclohexano bruto obtenido por cloruración fotoquímica del benceno, caracterizado porque el mencionado líquido empleado para el tratamiento disolvente, está parcial o enteramente constituido por una mezcla oleaginosa que contiene sub-productos de la cloruración fotoquímica del benceno.

1190.

21<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado porque las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  se eligen de modo tal que el grado de cristalización del isómero gamma del hexaclorociclohexano sea inferior a 70%.

1195.

22<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado porque las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  se eligen de modo tal que el grado de cristalización del isómero gamma del hexaclorociclohexano sea inferior a 40%.

1200.

23<sup>o</sup> - Procedimiento, según lo especificado en una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución se agita durante la cristalización.

1205.

24<sup>o</sup> - Procedimiento para la separación de los isómeros del hexaclorociclohexano; tal y como queda subs-

- 42 - 199476 6 SEP



tencialmente descrito en la presente Memoria, que consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 6 SEP. 1951

"PECHINEY" Compagnie de Produits Chimiques  
et Electrometallurgiques,

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MOORE

199476

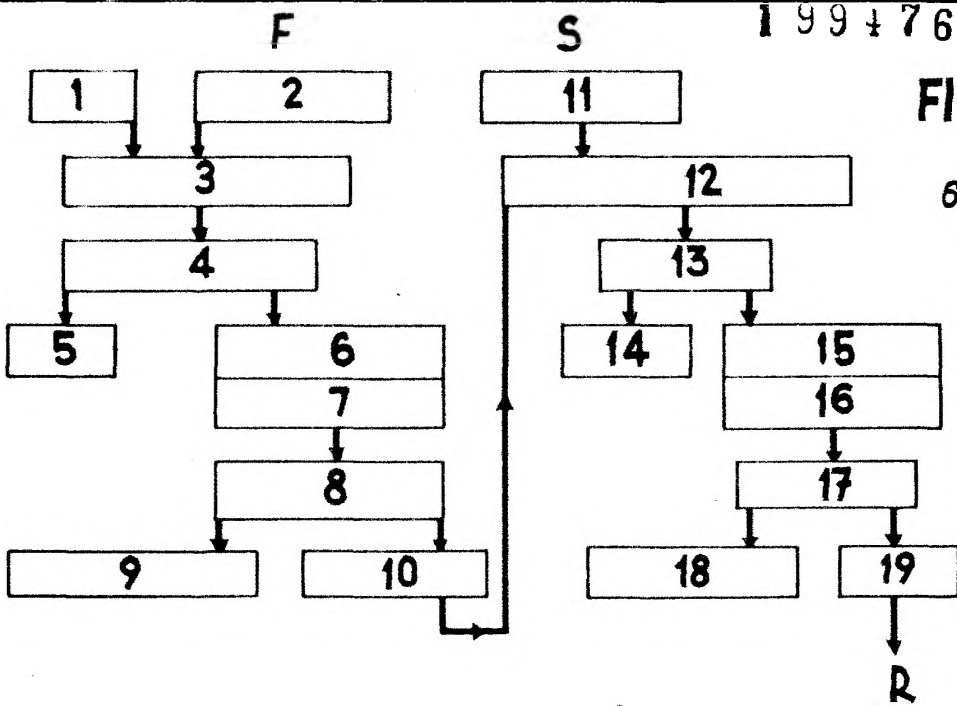
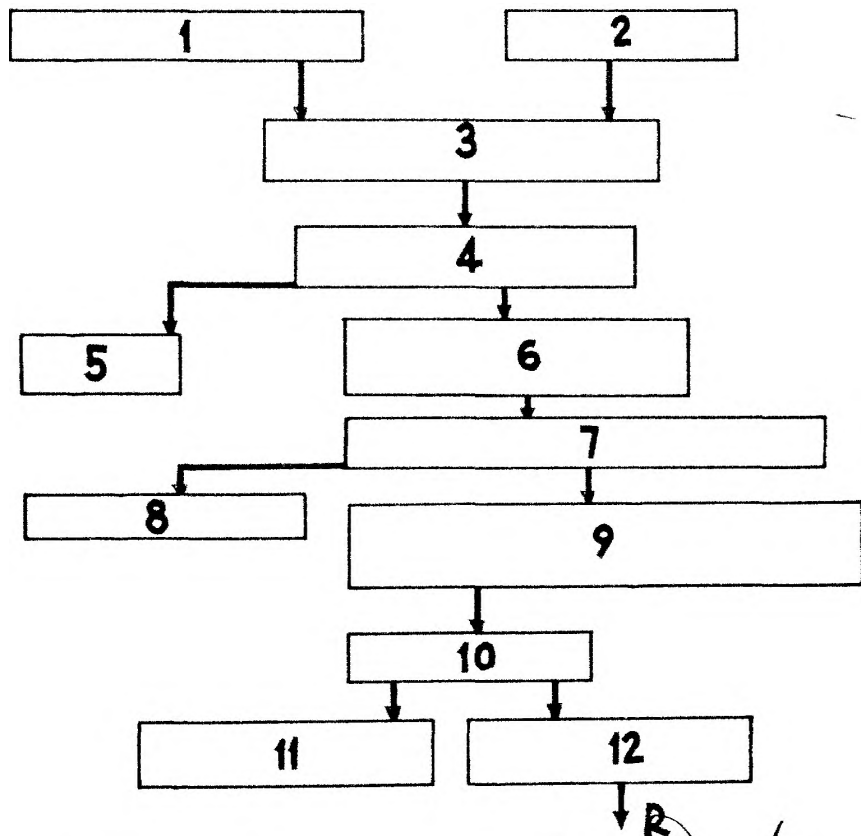


FIG. 1

6 SEP.



FIG. 2



6 SEP. 1951

P.P. de J. GOMEZ ACEBO

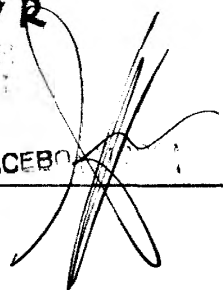


FIG. 3

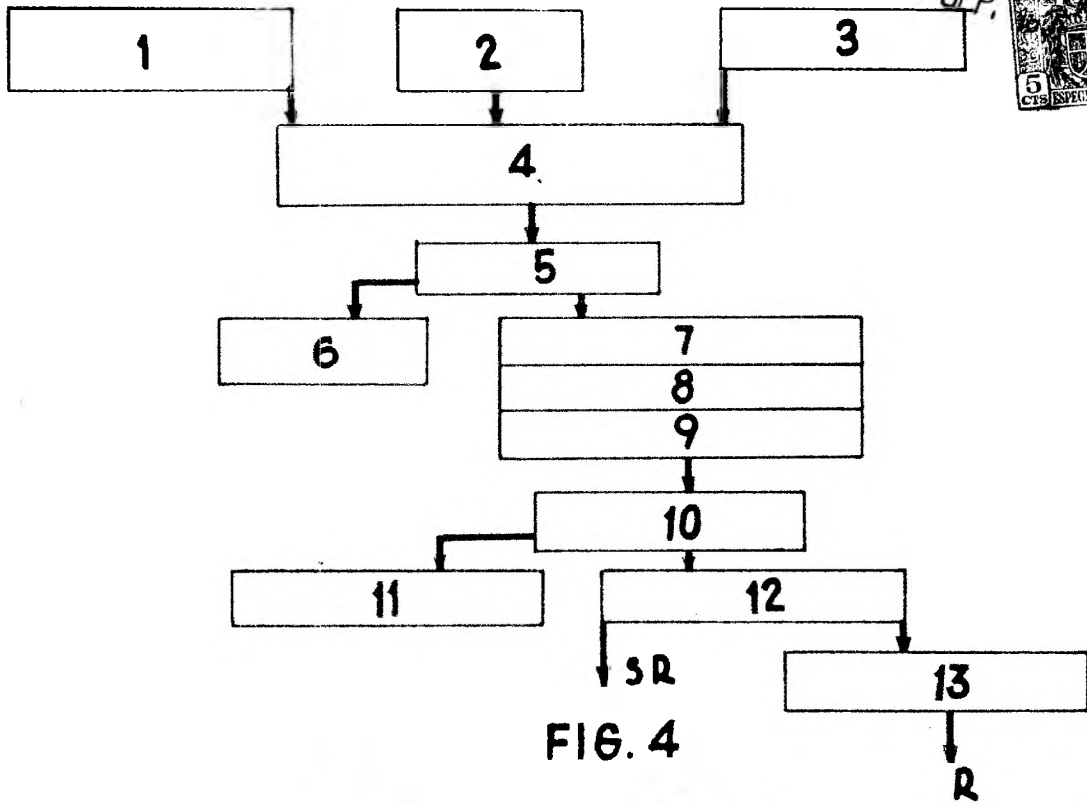
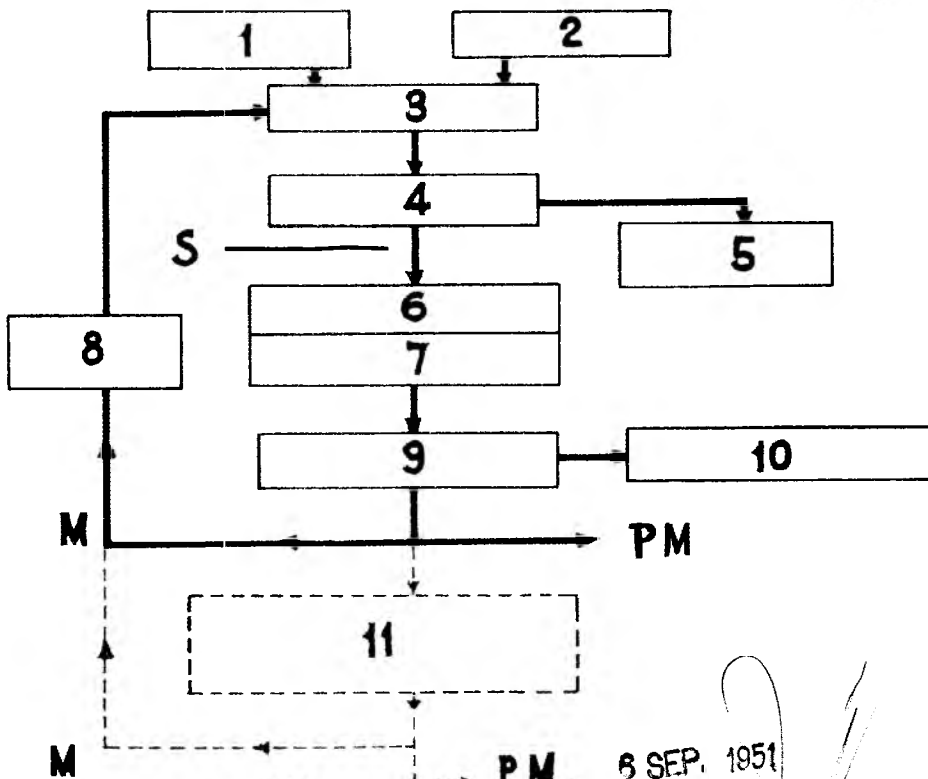


FIG. 4



MADRID DE 1951  
"PECHINEY" COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES  
ET ELECTROMETALLURGIQUES

P.P. de J. GOMEZ ACEBU Y MORA