

17
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



P.- 9924.-
Cas S 51/3.

203044

17 ABR. 1952

203044

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY Y CIA., entidad ESPAÑOLA, establecida en Torrelavega, Santander, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE HEXACLORO-
BENCENO".

5

El presente invenco se refiere a la fabrica-
ción del hexaclorobenceno, por pirolisis clorada de los isó-
meros del hexaclorocicloexano, solos o mezclados. El inven-
to es aplicable a todos los isómeros pero presenta un inte-
rés particular para la valorización de los isómeros α , β y
 δ obtenidos después de la extracción del isómero γ a partir
de los productos brutos de cloración aditiva del benceno.

Es sabido que la cloración aditiva del benceno



203044

se acompaña a temperatura relativamente elevada, de reacciones secundarias de sustitución conducentes a la formación de hexaclorociclohexanos clorosustituídos: los hepta- octo-, y ene- aclorociclohexanos.

5

Las patentes belgas 469.299 y 470.621 de la solicitante se refieren a procedimientos de cloruración del benceno a baja temperatura, lo que permite especialmente evitar estas reacciones.

10

Se sabe, por otra parte, (Fremy: Encyclopédie chimique, 55, p. 344 y Beilstein (1922), 5, p. 24) que los derivados clorados del hexaclorociclohexano se descomponen en HCl y clorobenceno cuando se les calienta por encima de su puntos de fusión. Esta disociación ha sido igualmente aplicada en un procedimiento de la solicitante que constituye el objeto de la patente belga 469.692. La producción de hexaclorobenceno por realización simultánea de estas reacciones de cloración y de deshidrocloración puede efectuarse como lo ha intentado la solicitante por cloración del hexaclorociclohexano fundido. El rendimiento teórico de las reacciones es casi de 100% pero el procedimiento pesenta grandes dificultades para su realización industrial.

15

20

25

Cuando la cloración de un hexaclorociclohexano fundido, a 200°C por ejemplo, se conduce discontinuamente, el cloruro de hidrógeno formado, arrastra por tensión de vapor, cantidades relativamente importantes de la mezcla líquida en reacción. La composición de estos vapores varía en el tiempo, desde el hexaclorociclohexano hasta el hexa-

203044



5
clorobenceno, pasando por todas las composiciones interme-
dias. Estos productos, arrastrados con el vapor, se con-
densan en las partes frías de la instalación provocando nu-
merosas obstrucciones. Por otra parte tales productos nece-
sitan ser recuperados si no se quiere ver disminuir conside-
rablemente el rendimiento en hexaclorobenceno.

10
Conducido continuamente, el procedimiento produ-
ce una mezcla en reacción de hexaclorociclohexano y de hexa-
clorobenceno de composición constante, de la cual es preci-
so separar las partes constituyentes por cristalización, des-
tilación o extracción selectiva. Además, los inconvenientes
antes señalados resultan más acentuados todavía.

15
El procedimiento de fabricación de hexacloro-
benceno que es objeto de la presente invención permite evi-
tar tales inconvenientes. Suministra directamente, sin se-
paración ulterior hexaclorobenceno técnico o industrial a
96-99%, con un rendimiento generalmente superior al 95%.

20
Conforme el presente invento, se prepara hexa-
clorobenceno a partir de hexaclorociclohexano, introducien-
do en una cámara de reacción, mantenida a 350-600°C una mez-
cla de vapores de hexaclorociclohexano y de cloro gaseoso
en las proporciones de más de tres mol gr. de cloro por mol
gr. de hexaclorociclohexano y condensando el hexaclorobence-
no formado por enfriamiento de los vapores que salen de la
25
cámara de reacción.

La vaporización del hexaclorociclohexano puede
realizarse por introducción del compuesto sólido o líquido



te, se halla constituido exclusivamente por hexaclorobenceno, siendo sensiblemente de 100% el tipo de conversión en una pasada. Este hexaclorobenceno arrastrado puede ser separado por precipitación en una cámara de paredes frías, depositándose entonces la mayor parte del producto sobre las paredes y pudiendo ser recogido mediante un adecuado dispositivo de raspado.

Según una variante extremadamente interesante en el caso del procedimiento de la presente invención, se obtiene hexaclorobenceno en estado finamente dividido enfriando los vapores que salen de la cámara de reacción, mediante la introducción de un gas o de un vapor a una temperatura francamente inferior a la temperatura de fusión del hexaclorobenceno.

El gas o el vapor- en la medida que constituyan compuestos extraños a la reacción; serán de preferencia de idéntica naturaleza química que el agente utilizado para el arrastre de vapores de hexaclorociclohexano.

El nitrógeno ha sido ventajosamente utilizado para esta finalidad, pero la reintroducción de una parte del cloruro de hidrógeno en el ciclo de la reacción presenta además la ventaja de que evita la introducción de un elemento suplementario a separar.

Esta precipitación del hexaclorobenceno se efectúa preferentemente en un aparato de tal forma que la relación entre el volumen de la cámara de precipitación y la superficie de las paredes sea relativamente elevada. El



203044

aparato de precipitación por inyección de gas inerte puede ser precedido de un refrigerante, mantenido a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de solidificación del hexaclorobenceno, de suerte que una fracción de este compuesto se condense en el estado líquido, pudiendo entonces este producto fundido ser solidificado y presentado bajo la forma deseada por ejemplo, por medio, de una rueda de cubos o de paletas.

EJEMPLO 1º.

La cámara de reacción se halla constituida por un tubo vacío en cuarzo, de 50 mm. de diámetro interior y de una longitud utilizable de 600 mm., calentado exteriormente de modo que la temperatura en el centro se mantenga a 575-585°C. Esta cámara lleva en su parte superior un evaporador constituido por un tubo de cuarzo, relleno de anillos Raschig, en el cual se introduce una mezcla de isómeros α , β y δ residuales de la fabricación del isómero γ a razón de 0,5 mol gr/h. A la entrada de la cámara de reacción se introducen simultáneamente 2 mol gr. de cloro, lo que corresponde a una relación de cloración de

$$\frac{\text{mol gr. Cl}_2}{\text{mol gr. de Hexaclorociclohexano}} = 4$$

Los vapores que salen son condensados sobre las paredes de una cámara fría, mantenida a la temperatura del ambiente por medio de circulación de agua. El producto recogido está constituido por 135 gr. de hexaclorobenceno con una concentración de mas del 98%, y con un punto de fusión de 226,5°C.

203044, 7 APR 1953

EJEMPLO 2º.

En la instalación descrita en el ejemplo 1º. se introduce por hora 0,5 mol gr. de hexaclorociclohexano industrial de la siguiente composición:

| | | | |
|------------------|---|-----|---------|
| isómero α | : | 620 | gr/Kgr. |
| " β | : | 40 | " |
| " γ | : | 250 | " |
| " δ | : | 80 | " |
| clorosustituidos | : | 10 | " |

Se introducen además 1,75 mol gr. de cloro por hora lo que corresponde a una relación de cloración de 3,5.

Manteniéndose la temperatura en el centro del horno a 600°C, se recojen en una hora en la cámara de precipitación 130 gr. de hexaclorobenceno a 96% con el punto de fusión de 222°C.

EJEMPLO 3º.

Se llena con carbón activo la cámara de reacción descrita en el ejemplo 1º. y se mantiene la temperatura en el centro a 375-385°C.

Se introducen por hora, 0,3 mol gr. de isómero α de hexaclorociclohexano, arrastrado en estado de vapor, por 4 mol gr. de nitrógeno que ha burbujeado en el isómero fundido. Se inyectan simultáneamente 1,5 mol gr/h de cloro, lo que corresponde a una relación de cloración de 5.

Los vapores que salen de la cámara de pirolisis se mezclan a 5 mol gr/h de nitrógeno a 20°C y son introducidos en un tubo de 100 mm. de diámetro interior y de 900 mm. de longitud, en el cual se deposita una fracción importante del hexaclorobenceno formado. Los gases enfriados son des-



5 provistos de sus partículas sólidas en un separador ciclón. El producto recogido a razón de 80 gr/h contiene más de 98% de hexaclorobenceno y se caracteriza por un punto de fusión de 226°. Se presenta bajo el aspecto de un polvo fino el 63% de cuya masa atraviesa un tamiz de 0,064 mm. de abertura de malla y el 43% el tamiz de 0,041 mm.

EJEMPLO IV.

10 En la cámara de reacción llena de carbón activo, mantenida a 450°, se introducen 0,7 mol gr/h de isómero α de hexaclorociclohexano, arrastrado por 2,5 mol gr. de cloro que ha burbujeado en el isómero fundido.

15 En el dispositivo de refrigeración descrito en el Ejemplo III, se inyectan 4 mol gr/h de cloruro de hidrógeno frío. Se recogen 186 gr/h de hexaclorobenceno del punto de fusión 227°C (C_6Cl_6) 98%) cuya clasificación granulométrica resulta sensiblemente igual a la del producto recogido en el ejemplo III.

20 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en BELGICA, el 5 de Mayo de 1951, bajo el Número 392.583, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

203044

17 ABR.



---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

5 1º. Procedimiento de fabricación del hexa-
clorobenceno por pirolisis clorada de isómeros de hexacloroci-
clohexano, aislados o en mezcla, caracterizado por que se
introduce en una cámara de reacción, mantenida a 350-600°C,
una mezcla de vapor de hexaclorociclohexano y de cloro en
10 las proporciones de más de 3 mol gr. de cloro por mol gr. de
hexaclorociclohexano y por que se condensa el hexacloroben-
ceno formado, por enfriamiento de los vapores que salen de
la cámara de reacción.

15 2º. Procedimiento conforme la reivindicación
1, caracterizado por llenarse la cámara de reacción de una
acumulación de materiales con gran superficie de contacto,
tales como carbón activo, productos refractarios, cuarzo,
porcelana, etc.

3º. Procedimiento, conforme a las reivindica-

203044



ciones 1 ó 2, caracterizado por que los vapores de hexaclorociclohexano son arrastrados a la cámara de reacción por medio de un gas inerte.

5 4°. Procedimiento, conforme a las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que los vapores de hexaclorociclohexano son arrastrados a la cámara de reacción por medio del cloro que se utiliza ulteriormente para la cloración.

10 5°. Procedimiento según unas u otras de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el hexaclorobenceno, contenido en los productos de la reacción, es precipitado en un estado finamente dividido por inyección de un gas inerte frío.

15 6°. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado por que el hexaclorobenceno es precipitado en un estado finamente dividido por inyección de cloruro de hidrógeno.

20 7°. Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado por que se separa una parte del hexaclorobenceno, en estado fundido, en un refrigerante intercalado en el circuito de vapores, antes de la inyección del gas inerte frío.

8°. Un procedimiento de fabricación de hexaclorobenceno.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria

203044

17 ABR 1952



consta de diez hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

17 ABR. 1952

Madrid

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder