

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref. B. 460.
=====

203399

7 MA



399

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de policloro-derivados del
"benzol".

=====

SOLICITANTES: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et
Electrometallurgiques, residentes en
23 Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto un proce-
dimiento de fabricación de derivados policlorados del
benceno que encierran más de tres átomos de cloro en su
molécula a partir de hexaclorociclohexano industrial.

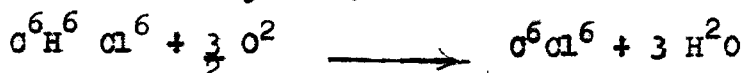
5. El procedimiento según la presente invención permite
obtener hexaclorobenceno con excelentes rendimientos a
partir del hexaclorociclohexano industrial sin introducción
alguna de cloro en el aparato de catalisis, enviando una
mezcla de vapores de hexaclorociclohexano y aire sobre un
10. catalizador del tipo de los que se utilizan en el procedimiento



203399

Deacon, tales como los cloruros cuproso y cúprico, el cloruro de magnesio sobre soporte de alumina eventualmente activados.

- 15. Se trata verdaderamente de un conjunto de reacciones complejas, pero el procedimiento puede estar representado por la reacción de conjunto .



- 20. Se puede favorecer la formación de tetraclorobenceno en cantidad predominante inyectando hexaclorociclohexano en el horno de catalisis con una cantidad de aire más limitada.

- 25. El procedimiento según la presente invención puede aplicarse a la mezcla industrial de hexaclorociclohexanos isómeros obtenida directamente por cloruración del benceno, pero es muy importante para el tratamiento de los isómeros prácticamente inactivos como insecticidas, obtenidos como residuos por enriquecimiento del hexaclorociclohexano bruto en isómero gama.

- 30. Se sabe, en efecto, que la adición de 6 átomos de cloro a una molécula de benceno da lugar a una mezcla de isómeros de hexaclorociclohexano en la que uno solo, el isómero γ , posee una potente actividad insecticida no teniendo los otros más que una actividad insignificante; además, dichos isómeros poseen un olor intenso y tenaz de moho, mientras que el isómero γ no es solamente activo como insecticida,
- 35. sino prácticamente inodoro.

- 40. Durante dicha cloruración se produce igualmente una pequeña cantidad de clorociclohexanos más clorados que el hexaclorociclohexano. Queremos dar a entender por hexaclorociclohexano industrial la mezcla que puede encerrar, eventualmente, productos más clorados.



Teniendo en cuenta el hecho de que, en el producto bruto resultante de la cloruración del benceno se encuentra de 12 a 14% de isomero activo, se vé que cerca del 90% de la mezcla es inutilizable, lo cual representa una pérdida importante de benceno y de cloro.

45.

El procedimiento según la presente invención permite, pues, obtener productos químicos importantes de una manera económica a partir de un sub-producto que presenta un valor comercial muy reducido o hasta negativo del que hasta ahora ha sido preciso desprenderse de un modo oneroso.

50.

También se puede realizar el procedimiento según la invención en varias fases. Por ejemplo, se puede descomponer el hexaclorociclohexano industrial por cracking térmico y enviar al catalizador Deacon con aire la mezcla de vapores de triclorobenceno y de gas clorhídrico así obtenido.

55.

Aumentando la velocidad de paso de los gases en el horno de catalisis se podrá igualmente obtener una mezcla de derivados clorados que encierran tetraclorobenceno en cantidad predominante.

60.

En lugar de enviar directamente sobre el catalizador Deacon la mezcla de vapores obtenida por cracking térmico del hexaclorociclohexano industrial se puede también separar el gas clorhídrico de la mezcla así obtenida y enviar al catalizador Deacon una mezcla de vapores de triclorobenceno,

65.

de gas clorhídrico y de aire que encierra una cantidad de gas clorhídrico inferior a la cantidad resultante de la descomposición del hexaclorociclohexano; de este modo se favorece la formación de tetraclorobenceno.

70.

En todos los casos se ha comprobado que no se formaban más que cantidades relativamente reducidas de

7 MAY.

203399



pentaclorobenceno.

75. Para preparar los derivados policlorados del benceno por el procedimiento según la presente invención, se trabajará a una temperatura comprendida entre 360° y 440° C. y de preferencia entre 380° C. y 425° C.

Utilizando oxígeno puro en lugar de aire con la misma velocidad de alimentación en hexaclorociclohexano industrial se aumenta el grado de producción de hexaclorobenceno.

80. Los ejemplos siguientes que no son en modo alguno limitativos servirán para ilustrar diversos modos de realización del procedimiento.

EJEMPLO 1.

85. En un recipiente calentado, se hace llegar por un transportador de tornillo la mezcla de policlorociclohexanos obtenida como residuo por enriquecimiento de hexaclorociclohexano industrial en isomero γ . Esta mezcla funde, después se destila bajo el efecto del calor y de una corriente de aire que llega al fondo del recipiente y que facilita dicha destilación; la mezcla de vapores y de aire es enviada a un horno que contiene un catalizador constituido por alumina activa impregnada de cloruro cúprico. Para iniciar la reacción se calienta el horno y el catalizador aproximadamente a 425° C; después el calor desprendido es suficiente para mantener la temperatura.

90.

95.

Los vapores que salen del horno de reacción son enviados a una gran capacidad refrigerada exteriormente donde se deposita el hexaclorociclohexano en estado cristalizado.

100. La reacción global de transformación de los



policlorociclohexanos en derivados policlorados del benceno se completa a dicha temperatura cuando la velocidad de alimentación equivale a una alimentación en hexaclorociclohexano de unos 100 gramos por litro de catalizador y por hora.

105. EJEMPLO 2.

En un horno calentado a 400^C conteniendo 1 litro de catalizador Deacon formado de cloruro cúprico soportado sobre alúmina, se envían 70 g. por hora de triclorobenceno obtenido por descomposición térmica de hexaclorociclohexano industrial, al mismo tiempo que se inyectan en el horno 27 litros por hora de gas HCl y 73 litros de aire.

110.

Después de condensación de los vapores se obtienen 105. g. por hora de una mezcla que contiene sensiblemente 81% de hexaclorobenceno, 1,8% de pentaclorobenceno, 11,4% de tetraclorobenceno, 3,8% de tetracloroetileno y por último 1,9% de ácido carbónico.

115.

EJEMPLO 3.

En el mismo horno calentado a 390^C conteniendo un litro del mismo tipo de catalizador Deacon alúmina-cloruro cúprico adicionado sin embargo de una pequeña cantidad de caolín para hacerle menos quebradizo, se envían 160 gramos por hora de triclorobenceno, al mismo tiempo que 17 litros por hora de gas clorhídrico y 50 litros de aire.

120.

A la salida del horno se condensa una mezcla constituida por 22,6% de hexaclorobenceno, 8,1% de pentaclorobenceno, 33% de tetraclorobenceno, 1,3% de tetracloroetileno, mientras que queda 35% de triclorobenceno inalterado.

125.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse

130.

más sobido

- 6 -
203399



constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Francia con fecha 8

135. de mayo de 1951, nº 609.583, acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la fabricación de policloro-

140. derivados del benzol"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.= Procedimiento para la fabricación de policloro-derivados del benzol, que encierran mas de tres átomos de cloro en su molécula a partir de hexaclorociclohexano industrial, caracterizándose porque se efectúa el paso de una mezcla de vapores

145. de hexaclorociclohexano y de aire a una temperatura comprendida entre 360º C. y 440º C. sobre un catalizador del tipo de los que se utilizan en el procedimiento Deacon, tales como los cloruros cuproso y cúprico, el cloruro de magnesio sobre soporte de alúmina, eventualmente activados.

150. 2º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan como materias primas una mezcla de clorociclohexano industrial obtenida como residuo del enriquecimiento del hexaclorociclohexano en isomero γ .

155. 3º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se trabaja a una temperatura comprendida entre 380º C. y 425º C.

160. 4º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace pasar con el aire sobre un catalizador Deacon una mezcla de vapores de triclorobenceno y de gas clorhídrico obtenido previamente por cracking térmico del



hexaclorociclohexano industrial.

203399

165. 5º.= Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque se separa el gas clorhídrico formado por cracking térmico del hexaclorociclohexano industrial y se envía sobre el catalizador Deacon una mezcla de aire, de vapores de hexaclorociclohexano y de gas clorhídrico que encierra el gas clorhídrico en cantidad inferior a la cantidad resultante de la descomposición del hexaclorociclohexano.

170. 6º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la regulación de la velocidad de paso de los gases se efectúa de modo que se obtenga el hexaclorobenceno con excelentes rendimientos.

175. 7º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la regulación de la velocidad del paso de los gases se efectúa de modo que se obtenga el tetraclorobenceno en cantidad predominante.

180. 8º.= Procedimiento para la fabricación de policloro-derivados del bencol; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 MAY. 1952

PECHINEY Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET