

207746

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case N° G.10660



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de hexaclorobenzol"

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de poliolorobenzoles, y especialmente para la producción de hexaclorobenzol.

- El hexaclorociclohexano o hexacloruro de benzol
5. se fabrica actualmente en gran escala, debido a la actividad insecticida de su isomero gama. Puesto que el material bruto contiene alrededor de cinco veces, más isomero alfa que isomero gama, toda concentración o separación de este último, necesariamente da lugar a la producción de una gran
10. cantidad de isomero alfa innecesario. Se sabe que los poli-



olorobenzoles pueden obtenerse de este material secundario mediante dehidrocloración por medio de sosa cáustica para dar triclorobenzol, seguido, si se desea, de ulterior clorinación de este último. Sin embargo, este procedimiento implica una considerable pérdida de cloro como cloruro de hidrógeno durante la primera fase. Ahora bien, hemos descubierto que se pueden obtener policlorobenzoles, directamente y de un modo muy económico, partiendo del hexacloruro de benzol, en una sola operación y sin pérdida apreciable de cloro.

Aun cuando puede obtenerse una mezcla de tetra-, penta y hexaclorobenzoles variando las proporciones por regulación de las condiciones de reacción, el hexaclorobenzol forma generalmente la mayor parte del producto. Los compuestos menos clorados pueden separarse, si se desea, pero su producción de este modo, no puede competir con éxito con otros métodos de preparación conocidos. Por otra parte, el procedimiento de la invención establece un método económico y satisfactorio para la fabricación de hexaclorobenzol.

Por consiguiente, según la presente invención, un procedimiento para la obtención de hexaclorobenzol comprende el tratamiento del hexacloruro de benzol con un exceso de oxígeno o un gas que contenga oxígeno a elevada temperatura en una zona de reacción que contiene un catalizador capaz de oxidar cloruro de hidrógeno en cloro, extrayendo el producto de la zona de reacción y condensando el benzol clorado así formado.

En una forma preferente del procedimiento objeto de la presente invención, los productos de reacción van pasando



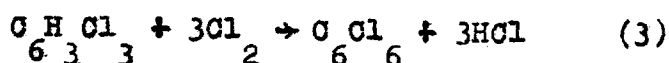
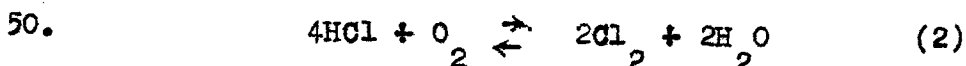
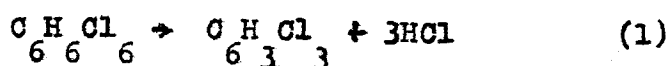
207746

- 3 -

a través de un lecho de un catalizador caliente, finamente dividido y mantenido en un estado de suspensión continua e igual por medio de una corriente de oxígeno o un gas que contenga oxígeno.

45. La reacción total que tiene lugar se muestra por la ecuación:  $2C_6H_6Cl_6 + 3O_2 \rightarrow 2C_6Cl_6 + 6H_2O$

pero en realidad se efectúan tres reacciones principales al mismo tiempo, a saber:



Teóricamente, todo el cloruro de hidrógeno formado durante las reacciones (1) y (3) deberían convertirse por la reacción (2) en cloro que entonces se aprovecha para emplearse en la reacción (3). Sin embargo, este resultado ideal no se obtiene con facilidad, puesto que las reacciones tienen lugar a diferentes velocidades, siendo la reacción (2) más lenta que las reacciones (1) y (3) y además la reacción (1) es ligeramente endotérmica mientras que la reacción (3) es fuertemente exotérmica. Por consiguiente se hace necesario regular las condiciones de reacción de modo que en cuanto sea posible, estas características opuestas pueden ser compensadas para dar un rendimiento máximo de policlorobenzoles y un contenido máximo de hexaclorobenzol en el producto.

55.

60.

65.

Además del hexaclorobenzol se formarán ciertas cantidades de benzoles parcialmente clorados, o sean tri-, tetra y penta-clorobenzoles, dependientes de la velocidad espacial, la temperatura de la reacción y la cantidad de



70. oxígeno empleada. Si se desea obtener una mayor proporción de estos productos clorados de modo incompleto, este resultado se favorece actuando a elevadas velocidades espaciales en comparación con bajas temperaturas y una restricción en la cantidad de aire u oxígeno que se alimenta al dispositivo de reacción.
75. Sin embargo, en condiciones normales, el procedimiento se utiliza mucho más para la producción de hexaclorobenzol y pueden seleccionarse las condiciones de la reacción, de modo que sea éste el único producto.
- Velocidad espacial significa el volumen de alimento gaseoso total a la temperatura de reacción pasando por hora a la unidad de volumen de catalizador no fluidificado.
80. El catalizador puede ser cualquier substancia que pueda emplearse con resultados satisfactorios en el bien conocido procedimiento Deacon para la producción de cloro de cloruro de hidrógeno.
85. Por lo general, el catalizador Deacon es un cloruro de un metal multivalente, tal como cobre, que puede estar aplicado sobre un soporte, inerte tal como alúmina o gel de sílice, y algunas veces se emplea una mezcla de cloruros, de los cuales uno tiene poca o ninguna actividad catalítica.
90. Sin embargo, se han sugerido otros compuestos tales como óxidos, sulfatos y nitratos, como capaces de catalizar la reacción. Los compuestos de cobre, hierro y níquel, son los que se emplean más frecuentemente, pero también han demostrado ser convenientes,
95. otros metales tales como tierras raras, manganeso o cromo.
- El catalizador del procedimiento Deacon, puede tener la forma de partículas separadas, pero cuando se le destina para su empleo en el modo preferente de la invención, es decir, de su aplicación en un lecho fluido, tendrá además libre fluidez y tamaño de partículas finas.
- 100.



207746

- 5 -

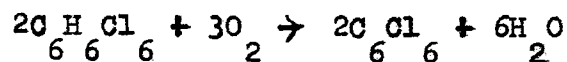
- La pirolisis de hexacloruro de benzol (reacción 1) tiene lugar con bastante rapidez a temperaturas elevadas en presencia del catalizador, mientras que la reacción 2, está en equilibrio, favoreciéndose la formación de cloro por
105. temperaturas en la proporción de unos 200 a 800° C., según el catalizador empleado. La producción de cloro de cloruro de hidrógeno ya se sabe que es mayor a temperaturas inferiores de unos 577° C., y la temperatura más satisfactoria para esta reacción es probablemente de 480° C. a
110. 500° C. Sin embargo, la reacción (3) se mejora a temperaturas más elevadas y por ello la temperatura de la reacción total deberá ser lo más elevada posible, teniendo en cuenta la óptima para la producción de cloro, y que es muy conveniente entre 450° C. y 550° C., cuando se emplea
115. un catalizador de cobre.

- La velocidad espacial requerida, variará en alguna extensión en relación con el tipo de catalizador y la temperatura de reacción, pero nosotros hemos descubierto que, siendo las otras condiciones constantes, el contenido
120. de hexaclorobenzol del producto aumenta con la disminución de la velocidad espacial. Por consiguiente, es conveniente trabajar con velocidades espaciales reducidas. Por ejemplo, cuando la reacción tiene lugar mediante el paso de hexacloruro de benzol y aire que contenga oxígeno igual
125. al 110% de la cantidad teórica, por un lecho fluido consistente en un catalizador de cobre, en soporte, que se mantiene a una temperatura de aproximadamente 450-500° C., se precisa una velocidad espacial del orden de 60 horas<sup>-1</sup> para conseguir este resultado. Por lo general, la velocidad
130. espacial, deberá ser en la proporción de 20 horas<sup>-1</sup> a 300 horas<sup>-1</sup> y preferentemente entre 50 horas<sup>-1</sup> y 200



horas <sup>-1</sup>.

135. Para obtener una conversión satisfactoria de hexa-  
clorobenzol la cantidad de oxígeno o gas que contenga oxígeno  
debe ser en exceso de la cantidad teórica, según lo repre-  
senta la ecuación



- y deberá hallarse entre 110% y 200% de esta cantidad. Se  
obtiene una reacción más completa del triclorobenzol con el  
140. cloro, empleando un gran exceso de oxígeno, pero esto tiene  
el inconveniente de que el rendimiento total de policloro-  
benzol tiende a disminuir, debido a que cierta proporción  
del material orgánico se oxida completamente en bióxido de  
carbono. Por consiguiente, podría resultar conveniente  
145. emplear tan solo un pequeño exceso de oxígeno y variar  
las otras condiciones de la reacción de modo que sea elevada  
la formación de hexaclorobenzol.

- El aire es el que se emplea generalmente como  
gas conteniendo oxígeno, pero pueden emplearse oxígeno  
150. puro o mezclas de oxígeno con un gas inerte en proporciones  
conocidas; siendo los otros factores constantes, el aumento  
en la concentración de oxígeno en el gas de suministro aumen-  
ta el rendimiento de hexaclorobenzol.

- Según una forma de la presente invención, el catali-  
155. zador finamente dividido se coloca en un recipiente de  
reacción vertical equipado en su base con tubos de admisión  
separados, para aire y hexacloruro de benzol. Debido a la  
naturaleza corrosiva de ciertos de los reactantes, el aparato  
puede construirse de un material resistente apropiado, tal  
160. como níquel o incoñel o acero con revestimiento de ladrillo.  
El catalizador se calienta a la temperatura deseada de la



165. reacción , mientras que al mismo tiempo se hace pasar aire a través del mismo a una velocidad lineal suficiente para mantenerle en suspensión equilibrada. Residuos fundidos de alfa hexacloruro de benzol se envían al lecho del catalizador donde se vaporizan y pasan hacia arriba junto con el aire a través del lecho. Alternativamente, el hexacloruro de benzol puede suministrarse en forma de vapor; este último puede, por ejemplo, producirse haciendo pasar el aire
170. primeramente a través del material fundido, de modo que llegue a cargarse de vapor antes de que entre en la capa de catalizador.

175. Los productos de reacción pasan desde la parte superior del recipiente de reacción a la parte superior de un segundo recipiente que vá provisto de medios de refrigeración en los que se recogen los productos de refrigeración. Este puede consistir en una torre por la que baja agua pulverizada , de modo que se solidifiquen los policlorobenzoles y se recojan en la base, mientras que todo cloruro de hidrógeno que no haya reaccionado se disuelve. Si se desea, el producto puede purificarse ulteriormente por cualesquiera medios conocidos, tales como por ejemplo, extracción con disolventes apropiados o destilación fraccional o cristalización.
- 180.

185. Los ejemplos siguientes ilustran pero no limitan la invención.

EJEMPLO I.

- El catalizador se preparó del modo siguiente:
- 3.000 gramos de alúmina de grado fino se añadieron con agitación a una solución de 400 gramos de cloruro cúprico y
190. 200 gramos de cloruro potásico en 2.070 gramos de agua mantenida al punto de ebullición. La suspensión resultante se calentó hasta que se hizo semi-sólida y finalmente se secó



195. en un horno a unos 250-300° hasta que se hace libremente fluido. El catalizador así obtenido pasó por un tamiz que tenía 50 mallas por pulgada lineal y fué retenido en uno que tenía 200 mallas por pulgada lineal, el 90% pasó por un tamiz de 100 mallas por pulgada lineal.

200. 2.400 gramos de dicho catalizador se colocaron en un recipiente de reacción de 5 pies de altura y 2 pulgadas de diámetro y provisto con una envoltura que puede emplearse tanto para efectos de calefacción como de refrigeración. El catalizador se calentó después a una temperatura de 470° C. y se hizo pasar aire por la base del recipiente de reacción a una velocidad lineal adecuada para hacer

205. fluido el catalizador y cuando se establecieron estas condiciones la corriente de aire se desvió para pasar a través de hexacloruro de benzol fundido manteniéndose a 260° C. antes de entrar en el recipiente de reacción. En estas condiciones, con una corriente de aire fluyendo a 151 litros por hora, 215 gramos de vapor hexacloruro de benzol por hora fueron arrastrados con el aire y pasados hacia arriba atravesando la capa fluida caliente de catalizador, siendo la velocidad espacial de 180 horas<sup>-1</sup>. La cantidad de oxígeno empleada fué un 120% de la teórica.

215. El producto gaseoso que emanaba de la parte superior del recipiente de reacción, se condujo a un separador para extraer cualesquiera partículas que hubieran podido ser arrastradas del catalizador y después pasó directamente a una torre de agua refrigerada, donde los policlorobenzoles solidificados fueron recogidos en la base. El agua pulverizada que baja por la torre extrajo todo cloruro de hidrógeno presente. El producto orgánico se secó, obteniéndose 341 gramos. Dicho producto contenía 84.4% de hexacloro-

220.



225. benzol, siendo el resto una mezcla de tri-, tetra- y penta-  
 clorobenzoles. El rendimiento<sup>total</sup> de policlorobenzoles en el  
 hexacloruro de benzol fué de 67%. De este modo el rendimien-  
 to de hexaclorobenzol fué de 55%.

EJEMPLO II.

230. El procedimiento fué igual al descrito en el  
 Ejemplo I, excepto que el aire pasó a través del hexacloruro  
 de benzol fundido en tales condiciones que solamente 137  
 gramos por hora fueron arrastrados como vapor con 151 li-  
 tros por hora de aire, aumentando así la proporción de oxígeno  
 en hexacloruro de benzol. La velocidad espacial también dis-  
 235. minuyó a 172 horas<sup>-1</sup>, manteniéndose la temperatura de  
 reacción a 470° C. El oxígeno empleado fué el 190% del  
 teórico. El rendimiento de hexaclorobenzol fué también  
 alrededor del 55%, pero el producto contenía 95% de este  
 material, consistiendo el resto, principalmente en penta-  
 240. clorobenzol.

N O T A

245. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
 así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
 se constar que las disposiciones anteriormente indicadas  
 son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no  
 alteren su principio fundamental. También se hace constar  
 que el invento corresponde a una patente presentada en  
 Inglaterra, nº 4.062/52, con fecha 15 de febrero de 1952, y  
 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden  
 250. 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 obtención de hexaclorobenzol";  
 caracterizándose por lo siguiente:



255. 1<sup>a</sup>.= Procedimiento para la obtención de hexaclorobenzol, caracterizándose porque se trata el hexacloruro de benzol con exceso de oxígeno o con un gas que contenga oxígeno a elevada temperatura en una zona de reacción que contiene un catalizador capaz de oxidar el cloruro de hidrógeno en cloro, extrayendo el producto de la zona de reacción y condensando el benzol clorado formado.
260. 2<sup>a</sup>.= Procedimiento según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el catalizador está finamente dividido y el gas conteniendo oxígeno se pasa atravesando una capa del catalizador en una proporción suficiente para mantenerle en un estado de suspensión continua e igual.
265. 3<sup>a</sup>.= Procedimiento, según reivindicaciones 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizándose porque el catalizador comprende un cloruro de cobre.
270. 4<sup>a</sup>.= Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la temperatura de reacción es entre 200<sup>o</sup> y 800<sup>o</sup> C. y preferentemente entre 450<sup>o</sup> y 550<sup>o</sup> C.
275. 5<sup>a</sup>.= Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque el oxígeno o el gas que le contiene está presente en una cantidad igual a entre 110% y 200% de la cantidad estequiométrica necesaria para la completa conversión del hexacloruro de benzol en hexaclorobenzol.
280. 6<sup>a</sup>.= Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose porque la velocidad espacial según se ha definido anteriormente es en la proporción de 20 horas<sup>-1</sup> a 300 horas<sup>-1</sup> y preferentemente entre 50 horas<sup>-1</sup> y 200 horas<sup>-1</sup>.
285. 7<sup>a</sup>.= Procedimiento para la obtención de hexacloro-

207746

- 11 -



- benzol, caracterizándose porque se introduce el vapor de un hexacloruro de benzol que consiste de modo predominante en el isomero alfa, en una corriente de gas que comprende más de la proporción estequiométrica de aire u oxígeno,
290. a 450° - 550° C., pasando los gases mezclados a través de una capa de un catalizador de cloruro de cobre soportado en tal proporción que mantenga este último en estado de suspensión continua e igual, siendo la velocidad espacial, como se ha explicado anteriormente, en la proporción de 50 horas<sup>-1</sup>
295. a 200 horas<sup>-1</sup>, pasando los gases que salen de la zona de reacción a través de una torre por la que baja agua pulverizada y recogándose el hexaclorobenzol por la base de la torre.

300. 8°.- Procedimiento para la obtención de hexaclorobenzol; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de febrero de 1953.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P. de I. GOMEZ ACEBO y MORALES