

227672

PATENTE DE INVENCION
=====

I.C.I. Case No. G.11791.



- 3

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la refinación o beneficios de los isómeros de hexacloruro de benceno".

=====

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

=====

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la refinación o beneficio de los isómeros de hexacloruro de benceno y, más especialmente, a un procedimiento para separar el isómero gamma, de una mezcla de varios isómeros de hexacloruro de benceno y de las impurezas corrientes.

5.

Como es bien sabido, la cloración aditiva o reiterada del benceno, tanto si se inicia por la acción de la luz como por medios químicos, (por ejemplo por peróxidos orgánicos o por álcali acuoso), dá origen a

10.



- una mezcla de los distintos isómeros de hexacloruro de benceno, acompañada por pequeñas proporciones de compuestos clorados en mayor grado. De estos distintos componentes de la mezcla bruta de reacción, el isómero gamma que se forma solamente en pequeñas proporciones, es un insecticida muy valioso, siendo los otros componentes relativamente inútiles, excepto como intermediarios químicos. Consiguientemente, se han ideado muchos procedimientos para separar el isómero gamma de los demás que le acompañen y no tienen valor, y de las impurezas, y un método sencillo y eficiente para llevar a cabo la separación constituye un objetivo industrial importante.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 35.
- 40.

En general, los procedimientos conocidos dependen de la realización de la cristalización preferencial de uno u otro componente de la mezcla bruta total de cloración, o de un primer concentrado obtenido por eliminación de una proporción apreciable de los isómeros alfa y beta. Este concentrado puede obtenerse convenientemente continuando la cloración del benceno hasta que se haya formado un precipitado de los isómeros alfa y beta, y el líquido madre se aproxime a la saturación con isómero gamma. Como variante, la cloración se interrumpe en una fase primitiva o anterior, y se separa disolvente para producir un precipitado de isómeros alfa y beta y dejar una solución saturada de alfa y beta y casi saturada de isómero gamma. En cualquiera de los casos, la evaporación del líquido madre proporciona el concentrado primario preciso.

Los procedimientos de cristalización, corrientemente aplicados al material bruto o a este primer



- concentrado, pueden separarse en general en dos grupos, a saber, aquellos en que los sólidos que cristalizan están en verdadero equilibrio con las soluciones de que se separan, y aquellos en los que el grado de separación conseguido está regido, no por las solubilidades relativas en equilibrio de los distintos isómeros, sino por sus respectivos grados de cristalización desde soluciones sobresaturadas con respecto a más de un componente de la mezcla.
- 45.
50. En general, este último grupo de procedimientos emplean la técnica llamada "cristalización estática" que depende de la observación de que dé una solución sobresaturada de isómeros alfa, beta y gamma y que contiene además algo de isómero delta, que se enfría lentamente y sin agitación, el isómero gamma es el que cristaliza primero, permaneciendo los demás durante algún tiempo en un estado de sobresaturación metaestable. Uno de estos procedimientos, por ejemplo, se describe en la memoria británica nº 573.693, en la que el producto bruto total de cloración se extrae o apura a temperatura corriente o elevada, con una cantidad limitada de metanol o etanol, de tal modo que el isómero gamma en su totalidad, y solamente una parte del isómero alfa quedan disueltos; este extracto se concentra luego y se enfría, con lo cual
55. cristaliza el isómero gamma en una solución que evidentemente está sobresaturada de gamma y alfa. Sin embargo, los procedimientos que, como el mencionado, precisan la cristalización de grandes volúmenes de solución en ausencia de vibración, ofrecen desde luego inconvenientes
60. para su aplicación en gran escala.
- 65.
- 70.



Los procedimientos fundados en el verdadero equilibrio de cristalización, no ofrecen realmente estas dificultades, pero si se precisa isómero gamma de una pureza superior a 70-80%, implican necesariamente el empleo de los disolventes con características de solubilidad radicalmente distintas; ver por ejemplo, la solicitud pendiente nº 22.421/53.

Se ha comprobado que el isómero gamma del hexacloruro de benceno, puede separarse fácil y eficientemente de una mezcla que contenga por lo menos los isómeros alfa y gamma y, si se desea, además otros isómeros e impurezas formadas durante la reacción de cloración, por un procedimiento fundado en un principio distinto de los antes descritos. Se ha observado que si una solución de una mezcla de isómeros de la naturaleza indicada, de una composición tal que se encuentre en el campo metaestable de sobresaturación con respecto al isómero gamma por lo menos, se deja cristalizar en condiciones prácticamente isotérmicas, en presencia de una gran superficie de cristales gamma proporcionada por un número controlado de partículas del isómero gamma distribuidas en toda la solución de cristalización, se forman grandes cristales de isómero gamma y solamente cristales pequeños de isómero alfa, o de los isómeros alfa y beta, y estos cristales grandes y pequeños, pueden separarse de modo eficiente haciendo que la vasija de cristalización sirva también como clasificador de cristales.

Así, este invento, en general, comprende la separación del isómero gamma de hexacloruro de benceno



- de un material compuesto que contenga por lo menos los isómeros alfa y gamma, y opcionalmente además otros isómeros y/o impurezas formadas durante la preparación del hexacloruro de benceno por cloración aditiva o
105. reiterada del benceno, por un procedimiento que comprende el hacer que una solución del material compuesto citado que se encuentra en un estado de sobresaturación metaestable con respecto al isómero gamma por lo menos, circule en sentido ascendente a través de un recipiente
110. o vasija de cristalización en el que prácticamente cristaliza isotérmicamente en presencia de una gran superficie de cristales gamma proporcionada por un número controlado de partículas del isómero gamma que se mantienen distribuidas en toda la solución de
115. cristalización, en un estado "fluidificado" por la corriente ascendente de dicha solución; la proporción y modalidad de la corriente de la solución se ajustan de tal modo que la vasija de cristalización actúa también como clasificador de cristales, de modo que los
120. cristales finos, especialmente de isómero alfa o de los isómeros alfa y beta, que incluyen también algunos cristales finos de gamma, son arrastrados a la parte superior de la vasija de donde son arrastrados por la corriente de solución agotada, mientras que los
125. cristales relativamente gruesos de isómeros gamma altamente purificado se acumulan en la parte inferior de la vasija, de donde se extraen a voluntad.

- Se comprenderá que la separación fructuosa del isómero gamma de este modo, depende del estricto
130. control de las condiciones en que se realiza la cristali-



- zación, y especialmente del control del número de núcleos presentes en la solución de cristalización. Así pues se comprenderá que el grado de sobresaturación debe mantenerse dentro del campo metaestable, tal como esta denominación se definió por Miers en el Journal of the Institute of Metals, 1.927 vol. 37, pág. 331; en caso contrario, desde luego, aparecerán espontáneamente núcleos de cristalización mientras la solución pasa a través de partes del sistema anteriores a la vasija de cristalización, y con ello se perderá el control necesario. De esto se deduce que en cada cristalización se retirará solamente una proporción muy pequeña del isomero gamma contenido en la solución, de modo que si el procedimiento ha de ser comercialmente útil, debe aplicarse de modo continuo o semi-continuo. Se llega así al concepto de un sistema en el que una gran masa de la solución circula en un circuito prácticamente cerrado en el que se somete repetidamente a un ciclo de operaciones de tres etapas o fases, que implica (a) la cristalización y la clasificación simultáneas; (b) el refuerzo de la solución agotada, con material nuevo, y (c) el colocar la solución reforzada, en el estado necesario de sobresaturación metaestable en condiciones adecuadas para pasar nuevamente a la vasija de cristalización; los cristales finos y gruesos se retiran, adecuadamente, de las partes superior e inferior de la vasija, respectivamente.
- 135.
- 140.
- 145.
- 150.
- 155.

- Con el hexacloruro de benceno, las solubilidades de los isomeros alfa, beta y gamma son suficientemente sensibles a cambios de temperatura y por tanto
- 160.



- 3 Abr 1936

es fácil obtener el grado deseado de sobresaturación metaestable, enfriando una solución circulante, saturada con respecto al isómero gamma por lo menos, en una zona muy pequeña de temperatura, convenientemente una fracción de grado Centígrado. Sin embargo, pueden usarse otros métodos para conseguir la sobresaturación precisa, por ejemplo la eliminación, por evaporación de parte del disolvente, o una combinación de los dos métodos, con lo cual la evaporación en vacío produce simultáneamente la concentración y el enfriamiento .

Otra posibilidad es el llevar a cabo la evaporación precisa de parte del disolvente, haciendo pasar una corriente de aire u otro gas inerte por encima o a través de la solución. Convenientemente, el chorro de gas se hace pasar en corriente paralela o en contracorriente sobre una película de la solución. La evaporación se desarrolla y la corriente de gas puede saturarse de vapor del disolvente. Luego se hace avanzar a un refrigerador, donde se condensa una parte del vapor, que se recoge y vuelve a tratarse en otra parte del sistema, mientras que la corriente gaseosa se calienta de nuevo y se introduce otra vez en el evaporador. A la solución ha de suministrársele también algo de calor para compensar el que se pierde como calor latente de evaporación.

Es también posible llevar a cabo la sobresaturación deseada inyectando en la corriente circulante de solución saturada, una cantidad de otro disolvente miscible con el ya empleado, pero en el que los isómeros de hexacloruro de benceno sean menos solubles. Esto, sin



embargo, precisa medios para eliminar luego este disolvente esporádico, y tiende a complicar algo el sistema circulatorio.

- Los medios a adoptar para llevar a cabo la cristalización de tal modo que el cristizador actúe también como clasificador de cristales, son conocidos en esencia; en realidad son los descritos anteriormente con respecto a procedimientos para realizar la cristalización controlada de sales inorgánicas en soluciones acuosas. Pueden encontrarse descripciones de los mismos, por ejemplo, en las Memorias británicas nº 392.829, 418.349, 457.301 y 616,351, y en un artículo de Svanoe en Industrial and Engineering Chemistry 1.940, vol. 32, pág. 636.
- 195.
- 200.
205. El refuerzo de la solución agotada o apurada se lleva a cabo muy convenientemente, inyectando en el sistema una nueva cantidad de una solución de material compuesto, que esté a la vez más concentrada y más caliente que la masa principal de la solución circulante, o
210. haciendo pasar la solución circulante, o una parte de la misma, a través de una zona de caldeo, y colocándola luego en contacto con un origen de una nueva cantidad del material compuesto, por ejemplo, haciéndola pasar a través de una capa o lecho de cristales en una vasija
215. adecuada de extracción. En cualquiera de los casos, el ulterior paso de la solución reforzada a través de una zona de enfriamiento, proporcionará el estado deseado de sobresaturación metaestable, o la sobresaturación puede producirse por uno de los demás métodos antes descritos.
220. El método adoptado para la extracción de los



- cristales finos, es un asunto de alguna importancia ya que, desde luego, en un procedimiento contínuo, no pueden retirarse todos los cristales finos; pueden dejarse algunos para que proporcionen el número controlado y
225. preciso de núcleos de cristalización en los que puedan depositarse los isómeros gamma, alfa, y en ciertos casos los beta, que se encuentran presentes en sobresaturación. Esta eliminación controlada de cristales finos se realiza convenientemente dividiendo la corriente que se retira
230. de la parte superior de la vasija de cristalización y haciendo pasar una parte de aquella, corrientemente una pequeña parte, a través de una vasija, convenientemente denominada separador, en la que la velocidad de la corriente se disminuye considerablemente, para que se pose
235. o deposite lamasa de los cristales, retornandose luego la solución residual a la corriente principal, con preferencia antes de reforzarla. La proporción de la corriente principal así desviada y desprovista de cristales y, desde luego, la eficiencia del separador, son factores
240. que pueden variarse para conseguir el control preciso de la concentración de núcleos de cristalización presentes en la solución que se reintroduce en la vasija de cristalización. Una modificación es emplear un ciclón como medio para separar los cristales finos de la parte
245. de la corriente que se desvía para este objeto. En otros casos, especialmente cuando se hallan presentes en la solución grandes cantidades de isómero delta, con lo cual la zona de sobresaturación metaestable de los isómeros alfa y beta aumenta en alto grado y sus proporciones de
250. cristalización disminuyen considerablemente, es preferible



usar como separador una vasija que contenga una capa o lecho fluidificado de partículas alfa y beta.

- La retirada del isómero gamma purificado, de la parte inferior de la vasija de cristalización, se realiza sencillamente por extracción intermetente o
255. continúa, -a través de una salida con preferencia situada por debajo de la entrada para la solución que se introduce, - de una proporción de cristales gamma y solución, haciendo pasar todo ello a un tamiz o filtro que retiene
260. los cristales más gruesos y permite el paso a su través de cuantos no tengan todavía el tamaño deseado, junto con la solución, y devolviendo ésta a la corriente principal. Los cristales se lavan con preferencia con una pequeña proporción de disolvente que luego puede añadirse a la corriente principal para compensar las
265. pérdidas y deficiencias que se presentan por otras razones, que se describen a continuación.

- Para mayor sencillez, la discusión anterior se ha limitado a considerar el manejo y destino definitivo de los isómeros alfa, beta, y gamma, y nada se ha dicho del destino de los isómeros delta y de las impurezas cloradas que corrientemente se encuentran también presentes en el material de partida. Estos últimos componentes, en general son mucho más solubles
270. que los isómeros alfa, beta y gamma, de modo que no obstaculizan una sencilla aplicación del procedimiento para producir isómero gamma prácticamente puro, por una simple extracción o por una extracción corta de ciclos múltiples, desde cualquier origen normalmente
275. susceptible de empleo. Sin embargo, cuando el procedi-
- 280.



- miento se aplica de modo continuo y trabaja durante un número considerable de ciclos, la concentración de estos componentes crece progresivamente hasta un punto en que su efecto puede ser perjudicial. Al aumentar la concentración del isómero delta y de las impurezas en la solución de cristalización, aumenta la tendencia de los isómeros alfa, beta y gamma a permanecer en sobresaturación, y si esto se deja avanzar demasiado, puede trastornar el equilibrio delicado en que se funda la diferenciación del isómero gamma. Así pues, deben adoptarse medidas para impedir que esta concentración exceda de un valor predeterminado, cuya magnitud depende de factores peculiares al sistema especial de que se trate, tales como la naturaleza del material de partida y del disolvente, y el grado de sobresaturación empleado. Una disposición conveniente consiste en retirar como sobrante o exceso una parte de la corriente de solución apurada, convenientemente después de separar los cristales finos; la cantidad así extraída se controla para arrastrar, en la unidad de tiempo, las cantidades de isómero delta y de impurezas que en este tiempo se introducen en el sistema por la solución que se suministra o alimenta. Desde luego, esta retirada o "purga" puede realizarse desde el principio del procedimiento o, si se desea, puede ponerse en funcionamiento solamente cuando la concentración de isómero delta e impurezas ha aumentado hasta un valor predeterminado. La solución así extraída, no solo contendrá isómero delta e impurezas, sino que además estará saturada de isómeros gamma, alfa y probablemente también beta, y pueden disponerse medios para
- 285.
- 290.
- 295.
- 300.
- 305.
- 310.



recuperar estos productos y retornar el disolvente al sistema en circulación; convenientemente, el disolvente reintroducido puede servir como vehículo para la solución concentrada y caliente que, en una variante del procedimiento, se utiliza para reforzar la solución apurada.

315.

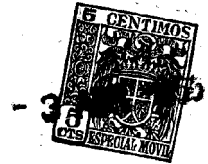
Como antes se indicó, una característica esencial del procedimiento, cuando se aplica de modo continuo es la eliminación en la "purga" del isómero delta y de las impurezas en el mismo grado que se introducen con la solución de entrada. Inevitable pero indeseablemente, esto lleva también fuera del sistema isómero gamma (e isómeros alfa y beta). Este efecto, puede desde luego reducirse al mínimo dejando primero que el isómero delta se acumule en el sistema de tal modo que la purga no se realice hasta que el líquido esté saturado de isómero delta y gamma, siendo el factor de limitación en este sentido, claro está, las solubilidades relativas de los isómeros delta y gamma en el disolvente especial empleado. Sin embargo, precisan consideración otros factores además. Así, el aumento de la concentración delta, disminuye las proporciones de cristalización (para cualquier grado dado de sobresaturación) de los isómeros gamma y, más particularmente de los alfa y beta, y esto disminuye la eficiencia del cristizador o, como variante, exige un cristizador mayor si ha de obtenerse la misma eficiencia. De aquí, que en la práctica estos factores hayan de equilibrarse uno con otro obteniéndose un compromiso que proporcione los resultados mejores para el sistema especial de que se trate.

340.



Otros factores que han de controlarse de modo análogo si los cristales gamma producidos han de ser de tamaño y forma regulares y de elevada pureza, son el grado de sobresaturación de la solución de cristalización, y la cantidad y naturaleza de los cristales de los isómeros alfa, beta y gamma sobre los cuales se deposita el material sobresaturado. Desgraciadamente, algunos de estos factores no se miden con mucha facilidad y, dado que todos ellos son interdependientes y en cierto grado han de estar relacionados además con la naturaleza del disolvente usado, la limitación, es un problema difícil, salvo en términos generales.

El grado de sobresaturación de la solución en cristalización, es evidentemente un factor capital, ya que si se encuentra fuera del campo metaestable, el control del proceso de cristalización resulta imposible. Dentro de este campo, la eficiencia de separación es mayor cuanto menor sea el grado de sobresaturación, pero, claro está, un valor demasiado pequeño es antieconómico ya que precisa recipientes y volúmenes de solución circulante indeseablemente grandes. Por el contrario, una sobresaturación excesiva produce en grado creciente la ineficaz separación del isómero gamma; los cristales gamma parecen aglomerarse con los cristales alfa y beta, de tal modo que los cristales alfa y beta finos que deberían desaparecer de la parte superior de la vasija, se juntan uno con otro y con los cristales gamma, formando agregados superiores que caen a la base de la vasija impurificando así el producto gamma. Entre estos extremos parece existir un cambio progresivo de tal modo que el



- grado máximo de sobresaturación que puede utilizarse en cualquier caso dado, depende del grado de pureza exigido para el producto. Se han obtenido buenos resultados, y recogido productos de isómero gamma de 95 a 99% de pureza, haciendo que la solución metaestablemente sobresaturada que penetra en el cristalizador deposite, como cristales gamma, 0,1% de su contenido total de gamma en cada paso a través del cristalizador. Si se desea, podrían prepararse productos de menor pureza, en cuyo caso pueden tolerarse grados superiores de sobresaturación.
- 375.
- 380.
- Otro factor regulador del procedimiento, es la superficie disponible de cristales, alfa, beta y gamma sobre los cuales puede depositarse el material presente en sobresaturación. Desde luego, el objeto es producir cristales de los isómeros alfa y beta, considerablemente inferiores en tamaño a los del isómero gamma, dado que de este modo se aumenta la eficiencia de separación de estos últimos. Por el contrario, si los cristales alfa y beta son demasiado pequeños se tropieza con dificultades para separarlos luego de la corriente de líquido en circulación. Se han obtenido buenos resultados, manteniendo en suspensión una cantidad de cristales alfa y beta/^{no} superior a 20 g. de sólidos, por litro de solución en circulación. Con respecto a los cristales gamma presentes en suspensión en el cristalizador, el objeto es, desde luego, mantener reducida a un mínimo la proporción de cristales finos. Al mismo tiempo, para cualquier grado dado de sobresaturación y velocidad especial de la solución que atraviesa el cristalizador, existe un valor mínimo permisible para la superficie efectiva de cristales
- 385.
- 390.
- 395.
- 400.



- gamma que resultaria adecuada para dar lugar a un aprovechamiento satisfactorio de la sobresaturación. Para dar un ejemplo del trabajo en pequeña escala, con una solución metanólica circulando a razón de 1.000 litros por hora a través de una zona eficaz de cristalización de un volumen de 2,5 litros y depositando isómero gamma de sobresaturación, a razón de 30 g. por hora, una superficie adecuada es la proporcionada por aproximadamente 700 a 1.000 g. de cristales gamma de tamaño prácticamente uniforme tal que queden retenidos justamente en un tamiz cuyas mallas tengan 2 mm².

- La elección de disolvente es otro factor importante, regido por numerosas consideraciones interpedientes, algunas de las cuales se examinarán más convenientemente después de una descripción de algunas aplicaciones prácticas del procedimiento. Por el momento, bastará observar que el disolvente ha de ser tal que las solubilidades de los isómeros en el mismo no sean demasiado bajas, o se precisarán recipientes indeseablemente grandes. Análogamente, el disolvente no debe ser demasiado volátil o se experimentarán grandes pérdidas por evaporación. En cambio, si su volatilidad es demasiado baja, la recuperación resultará difícil; en especial, la temperatura necesaria para separar por destilación el disolvente de la purga delta, puede ser tal que dé lugar a alguna descomposición. Un disolvente muy conveniente, es el metanol.

- Los principios generales de este invento ya se han descrito en lo anterior; la aplicación práctica más detallada se explicará a continuación por medio de ejemplos.



- Con referencia a los dibujos adjuntos, la fig. 1 es una hoja de circulación para un procedimiento en el que se aplica una forma sencilla de este invento. En el punto 1 se introduce en el sistema en circulación, una
435. solución de isómeros de hexacloruro de benceno y de impurezas corrientes, por ejemplo una solución de un concentrado primario, en cantidad, concentración y temperatura tales que al mezclarse con la corriente en circulación coloque a esta en un estado en el que esté
440. saturada con isómeros alfa, beta y gamma a una temperatura de t₂C. La corriente, a continuación, pasa al refrigerador 2, donde adquiere una temperatura ligeramente inferior en la que, desde luego, se encuentra en un estado metaestable de sobresaturación, con respecto a los
445. isómeros alfa, beta y gamma. A continuación, y a través de la bomba 3 pasa a la base del cristizador de clasificación 4 en el que entra una masa de líquido que contiene en suspensión "fluidificada" un volumen de cristales. Estos, son principalmente cristales gamma, pero especialmente
450. en las zonas superiores, se encuentran también presentes algunos cristales alfa y algunos cristales beta. Los cristales mayores, se encuentran, desde luego, cerca del fondo de la vasija; el tamaño disminuye progresivamente al ascender por la columna. El grado de circulación
455. de la solución, se ajusta para que el límite superior 5 de la capa olecho fluidificado, esté algo por debajo de la salida que se encuentra en el extremo superior 6 de la vasija. En ésta, cristaliza la mayor parte del hexacloruro de benceno que se encuentra en sobresaturación y se deposita
460. principalmente sobre los cristales ya presentes. Los



465. cristales gamma aumentan de tamaño y al crecer caen progresivamente más abajo en la columna. Los cristales alfa y beta no crecen en el mismo grado y por tanto, las condiciones de circulación del líquido pueden ajustarse de tal modo que esos cristales, junto con una pequeña proporción del isómero gamma que no ha salido del estado de cristales finos, sean arrastrados por la corriente, fuera del cristizador, en el punto 6. Esta corriente de líquido que en estas condiciones solo está saturado, o quizá muy ligeramente sobresaturado con los tres isómeros, se hace circular, nuevamente hacia el punto 7 donde se refuerza y calienta por la nueva solución concentrada entrante, y luego a través del refrigerador y de la bomba 3, para retornar a la base del cristizador.
470. 475.

En el punto 8 se divide la corriente; una parte pequeña pasa al interior del separador o decantador 9 donde se reduce el grado de circulación, para que puedan depositarse los cristales finos de isómero alfa, beta y gamma, y el líquido, prácticamente libre de cristales se retira de la parte superior de la vasija 10 y se retorna a la corriente de circulación en el punto 11.

480.

Periódicamente se extrae una pasta de cristales finos, de la base del separador, por la llave 13. Análogamente, los cristales gruesos de los isómeros gamma se retiran de la base del cristizador por la llave 15, para entrar en un segundo separador que tiene una forma de filtro o tamiz, en el punto 16. Los cristales gamma gruesos, quedan retenidos en el tamiz 17 de donde se separan periódicamente por 20, y el líquido pasa desde

485. 490.



-3-

la base del separador 18 para unirse de nuevo a la corriente en circulación, en el punto 19. Con preferencia, los cristales gamma se lavan con un poco de disolvente y luego se secan; el líquido de lavado se devuelve convenientemente al sistema empleandolo como parte del disolvente en el que el material a purificar se introduce en el sistema por el punto 1.

- 495.
- Se comprenderá que dado que constantemente se añade disolvente adicional al sistema, en forma de la solución introducida en el punto 1, es necesario disponer su eliminación en algún otro punto o puntos del sistema. Además, dado que la solución introducida contiene no solamente los isómeros alfa, beta y gamma, sino también isómero delta e impurezas formadas en la reacción de cloración, debe disponerse una purga para eliminar éstos, ya que si se dejaran acumular hasta dar lugar a una concentración demasiado elevada afectarían de tal modo las relaciones de solubilidad y/o las modalidades de cristalización de los isómeros alfa, beta y gamma, que destruirían el delicado equilibrio de que depende la separación de los gamma. Por estas razones parte de la solución que abandona el separador y que arrastra los cristales alfa y beta, de 9, se elimina del sistema en el punto 12, a través de la llave 14.
- 500.
- 505.
- 510.
- 515.
- 520.
- Como es natural, esta solución extraída no solo contendrá isómero delta e impurezas, sino que además estará saturada de isómero gamma, beta y alfa. Estos productos pueden recuperarse evaporando la solución, y el disolvente puede retornarse luego al sistema empleándolo como vehículo para la solución concentrada y



caliente en la que el material a purificar se introduce en el sistema.

- Empleando un sistema de este tipo con una solución de alimentación compuesta de: isómero alfa 16 partes; isómero beta 5,4 partes; isómero gamma 55 partes; isómero delta 27,5 partes; impurezas 13,8 partes; metanol 382,3 partes (todas las partes ponderales), haciendo entrar el sistema a una temperatura de 50°C y a razón de 500 gramos por hora, con un refrigerador adecuado para poner la solución a 20°C al entrar en el cristalizador, se ha comprobado la posibilidad de aplicar un procedimiento contínuo que producía 26 g. por hora de cristales gamma de 98% de pureza, junto con 12,7 g. por hora de cristales finos mezclados de composición media:
525. isómero alfa 8 partes; isómero beta 2,7 partes; isómero gamma 2 partes, y una purga de delta que ascendía a 461,3 partes por hora y que contenía todo el isómero delta y las impurezas, muy poco isómero alfa y beta y menos de 0,25 partes de isómero gamma por cada parte de isómero delta.
530. El volumen de la zona de cristalización era de dos litros y el de toda la solución circulante, 10 litros.
- En otro ensayo, empleando un aparato análogo, se usó benceno como disolvente. Se agitó con 176 partes de benceno, a 15°C, hexacloruro de benceno bruto de composición: isómero alfa 272 partes; isómero beta 30 partes; isómero gamma 50 partes; isómero delta 28 partes, e impurezas 20 partes. A continuación se filtró la mezcla por cuyo medio se obtuvo una solución que contenía:
535. isómero alfa 18,8 partes; isómero beta 2,5 partes;
540. isómero alfa 16 partes; isómero beta 5,4 partes; isómero gamma 55 partes; isómero delta 27,5 partes; impurezas 13,8 partes; metanol 382,3 partes (todas las partes ponderales), haciendo entrar el sistema a una temperatura de 50°C y a razón de 500 gramos por hora, con un refrigerador adecuado para poner la solución a 20°C al entrar en el cristalizador, se ha comprobado la posibilidad de aplicar un procedimiento contínuo que producía 26 g. por hora de cristales gamma de 98% de pureza, junto con 12,7 g. por hora de cristales finos mezclados de composición media:
545. isómero alfa 8 partes; isómero beta 2,7 partes; isómero gamma 2 partes, y una purga de delta que ascendía a 461,3 partes por hora y que contenía todo el isómero delta y las impurezas, muy poco isómero alfa y beta y menos de 0,25 partes de isómero gamma por cada parte de isómero delta.
550. El volumen de la zona de cristalización era de dos litros y el de toda la solución circulante, 10 litros.
- En otro ensayo, empleando un aparato análogo, se usó benceno como disolvente. Se agitó con 176 partes de benceno, a 15°C, hexacloruro de benceno bruto de composición: isómero alfa 272 partes; isómero beta 30 partes; isómero gamma 50 partes; isómero delta 28 partes, e impurezas 20 partes. A continuación se filtró la mezcla por cuyo medio se obtuvo una solución que contenía:



- isómero gamma 43,2 partes; isómero delta 22,4 partes; impurezas 13,1 partes y benceno 156 partes. Esta solución se hizo pasar luego a razón de 455 partes por hora, a un evaporador en el que se separaron por destilación
555. 237,5 partes por hora de benceno. La solución concentrada y caliente resultante se introdujo a razón de 217,5 partes por hora, en la corriente principal de circulación que estaba constituida por 10.000 partes (en volumen) de una solución bencénica saturada, a 18°C de isómeros
560. alfa, beta, gamma y delta. La corriente reforzada pasaba luego a través del refrigerador donde se ponía a 18°C y al cristalizador que mantenía en suspensión unas 550-700 partes de cristales gamma. El isómero gamma ^{se} depositaba a razón de 20 partes por hora en forma de cristales de
565. 2 a 3 milímetros de diámetro y de una pureza superior al 98%. Los cristales finos aislados del separador de los mismos, variaban algo de composición, y contenían de 62 a 78% de isómero gamma, siendo el resto isómero alfa, con una pequeña proporción de isómero beta. La purga
570. delta tenía una composición media: isómero alfa 21,5 partes; isómero beta 2,7 partes; isómero gamma 30 partes; isómero delta 29,2 partes; impurezas 16,6 partes y benceno 58 partes. El sistema no había llegado a las condiciones de funcionamiento sostenido, al interrumpir el
575. ensayo. Los resultados, sin embargo, muestran que el procedimiento funciona con benceno, aunque no con tanta eficiencia como con metanol.

En la descripción anterior todas las partes son ponderales, excepto cuando se indica lo contrario, y la

580. relación de partes en peso a partes en volumen, es la del



kilogramo al litro.

- En el sistema que acaba de describirse, el refuerzo de la corriente en circulación, se lleva a cabo inyectándole una solución concentrada y caliente y del material a purificar. Un material de partida adecuado para un procedimiento de esta naturaleza es, por ejemplo, un concentrado inicial obtenido eliminando una proporción apreciable de isómeros alfa y beta del producto total de cloración. Por otra parte, la sección de la fig. 2 representada a la izquierda de la línea de trazos, muestra una hoja o diagrama de circulación para un sistema en el que el material de alimentación es el producto bruto total de cloración; la etapa de preparar el concentrado está integrada con el procedimiento ya descrito para separar el isómero gamma de los demás isómeros e impurezas. Los elementos análogos del sistema llevan las mismas referencias de la fig. 1.
- Así, 2 es un refrigerador y 4 es el cristallizador de clasificación en cuya base se introduce la solución de cristalización, por medio de la bomba 3. El grado de circulación de la solución se ajusta de tal modo que el nivel de la capa fluidificada de cristales, se estabiliza en el punto 5, algo por debajo de la parte superior del cristallizador. La solución apurada que arrastra con ella los cristales finos de alfa y beta y algunos cristales finos de gamma, sale por el punto 6 y vuelve a circular a través del refrigerador y de la bomba, pasando al cristallizador. En el punto 8, la corriente se divide, y parte del líquido y de los cristales se desvían al separador de cristales finos 9, en
- 585.
- 590.
- 595.
- 600.
- 605.
- 610.



1930

el que el grado de circulación se disminuye de tal modo que los cristales se depositan en el fondo, y el líquido, prácticamente libre de cristales, se retira de la parte superior 10 del recipiente y se devuelve a la corriente principal circulante en el punto 11.

615.

La purga que retira el isómero delta se extrae del sistema por el punto 12.

Los cristales gruesos o bastos de isómero gamma, junto con algo de líquido, se retira de la base del cristizador, por la llave 15, para entrar en un separador que convenientemente tiene la forma de un filtro o tamiz en el punto 16. Los cristales se retienen en el tamiz 17 donde periódicamente se lavan con un poco de disolvente, (que se representa entrando por 33), y luego se separan por 20, y el líquido madre y el de lavado se evacuan por la base del separador, en 18, para retornarse al sistema.

625.

La vasija 21 es un extractor que se mantiene a una temperatura considerablemente superior a la en que el cristizador trabaja, y que, con preferencia, funciona de acuerdo con el principio de capa fluidificada. Periódicamente se alimenta, por el punto 22, con el producto bruto de cloración, burdamente cristalino, del que se desea extraer el isómero gamma, y a través del tubo 23 (que se abre cerca de la base del recipiente) se alimenta también con una parte de la solución apurada que sale de la parte superior del cristizador 6. Por el punto 24 se añade disolvente adicional de "corrección" a esta corriente de entrada que luego atraviesa el calentador 25 antes de penetrar en el extractor. El extractor recibe

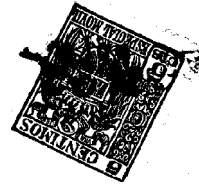
640.



- además periódicamente, por el punto 26, una pasta de cristales finos extraída del fondo del separador de los mismos, por la llave 13. El material cristalino de la base del extractor, se somete a la acción disolvente de la solución caliente que entra por el tubo 23, y, en consecuencia, pasan a la solución el isómero delta y las impurezas de gran solubilidad, el isómero gamma y parte de los isómeros alfa y beta, de modo que de la parte superior del extractor sale, por el tubo 27 una solución caliente saturada de isómeros alfa, beta y gamma y que arrastra también el isomero delta y las impurezas, y se une a la corriente principal de circulación antes de penetrar ésta en el refrigerador 2. Cuando en el recipiente 21 se ha extraído de los sólidos el isómero gamma, la pasta residual se descarga, por la llave 28, al filtro rotativo 29. Los sólidos se eliminan por 30 como "residuo alfa" y el líquido y los lavados junto con los procedentes del separador de gamma 16, se devuelve al extractor por el punto 31. La quinta alimentación o entrada a la base del extractor, indicada en 32, debe dejarse de lado por el momento; funciona solamente cuando el sistema se acopla con otro dispositivo, que se describe más adelante, para recuperar parte del isómero gamma que inevitablemente se elimina en la purga delta.
645. Como ya se indicó, el procedimiento antes descrito proporciona dos productos además de los cristales gamma purificados, y uno de ellos, a saber, la purga delta, contiene apreciables proporciones de isómero gamma. Existen algunas aplicaciones para las cuales este tipo de producto es directamente utilizable, y constituye un
- 650.
- 655.
- 660.
- 665.
- 670.



- objetivo industrial deseable el mejorar la eficiencia económica del procedimiento en conjunto, proporcionando algún medio para separar de esta purga el isómero delta y las impurezas y devolver tanto isómero gamma como sea posible (por lo general inevitablemente acompañado de isómero alfa) al sistema principal de circulación. La disposición de tales medios para recuperar el isómero gamma, combinados con el procedimiento de extracción principal es otra característica de este invento, que se describe a continuación.
- 675.
- 680.
- Anteriormente se indicó que la relación de las solubilidades de los isómeros gamma y delta en el disolvente especial utilizado, es el factor que controla el grado de la pérdida inevitable de isómero gamma en la purga delta y, por tanto, la elección de un disolvente adecuado es importante para el éxito económico del procedimiento. El metanol es el disolvente elegido, por ser económico, rectificarse y separarse fácilmente del agua y del benceno y por tener un poder disolvente adecuado para los distintos isómeros del hexacloruro de benceno, y una relación favorable de solubilidad delta/gamma. Sin embargo, pueden usarse también otros disolventes de diferentes tipos, aunque con eficiencia muy variable. Así, pueden usarse, por ejemplo, otros alcoholes tales como el etanol, el isopropanol o el ciclohexanol, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno o el tolueno, o los ésteres tales como el carbonato de dimetilo o de dietilo. Los hidrocarburos alifáticos son generalmente inadecuados por carecer de potencia disolvente adecuada, mientras que las cetonas o los ésteres alifáticos sencillos
- 685.
- 690.
- 695.
- 700.



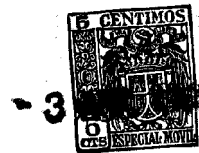
- tales como el acetato de etilo o de butilo tienen una potencia disolvente demasiado elevada; en tal grado que sus soluciones saturadas tienden a ser jarabes viscosos imposibles de tratar, completamente inadecuados para usarse como corriente líquida de circulante. Los hidrocarburos clorados, tales como el cloruro de metileno, el cloroformo, el dicloruro de etileno o el tetracloruro de carbono tienen relaciones de solubilidad delta/gamma desfavorables.
- 705.
710. Es evidente que un medio para recuperar algo del isómero gamma, perdido en la purga delta, de un sistema de cristalización que trabaje con metanol como disolvente, consiste en introducir el producto en un sistema similar que trabaje con un disolvente dotado de una relación de solubilidad delta/gamma superior a la del etanol.
- 715.
- Desgraciadamente, algunos de los disolventes que ofrecen una relación de solubilidad delta/gamma apropiada, tiene otras propiedades indeseables, por ejemplo, una volatilidad inadecuada o una cifra o coeficiente de solubilidad gamma moleestamente bajo que precisaría el empleo de recipientes muy grandes y de volúmenes de solución de circulación muy elevados. El isopropanol, por ejemplo, tiene una relación favorable de solubilidad delta/gamma, y un coeficiente razonable de solubilidad gamma, pero, por contra, capta fácilmente el agua de la atmósfera y la azeótropa agua/isopropanol tiene una baja solubilidad gamma y por tanto precisaría grandes volúmenes de líquido circulante. Se ha buscado una solución al problema de la recuperación gamma, de acuerdo con los
- 720.
- 725.
- 730.



principios de cambiar o rebajar el disolvente en la purga delta, por algún medio, para mejorar su relación de solubilidad delta/gamma, dejándolo sin embargo en una condición tal que pueda rectificarse fácilmente y volverse a introducir en el sistema principal, para usarlo de nuevo. En el caso del metanol, este cambio se consigue convenientemente por dilución con agua. La mezcla de 80% de metanol con 20% de agua tiene una relación de solubilidad delta/gamma de 5,56, y un coeficiente de solubilidad gamma de 1,2 g. por 100 g. de mezcla disolvente y, una vez finalmente recuperado, puede rectificarse por destilación, con una facilidad razonable, y bastante eficiencia, para proporcionar metanol adecuado para volverse a usar en la primera etapa del procedimiento.

El dispositivo para la recuperación de la purga delta, utiliza además otro fenómeno que antes se ha discutido, a saber, la observación de que si el grado de sobresaturación de la solución introducida en el cristizador aumenta indebidamente, los cristales tienden a aglomerarse y a formar aglomerados granulares. Este efecto aparentemente desfavorable, combinado con el dispositivo para rebajar el disolvente se utiliza y aprovecha en el grupo de recuperación representado en la sección de la derecha de la figura 2.

La purga inicial delta, eliminada de la primera etapa del procedimiento en el punto 12, penetra en el dispositivo de recuperación por 34, donde se inyectan 20 partes de agua por cada 80 partes de metanol contenidas en la purga. La solución sobresaturada así producida

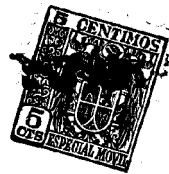


- entra en la base del cristalizador de clasificación, en el punto 35, donde, dado que el grado de saturación es relativamente elevado (por ejemplo, 0,4% de isómero gamma en sobresaturación) los cristales bastos o gruesos
765. formados son menos puros que en la primera parte del procedimiento. Un producto típico está constituido, por ejemplo, por 80% de gamma, 20% de alfa y los cristales se aglomeran y forman agregados granulares. Como en la primera etapa, la solución que arrastra los cristales
770. finos abandona la parte superior 36 del cristalizador, y a través del cambiador de calor 37 y de la bomba 38, retorna al punto 39 donde se une con la purga diluida en agua y penetra de nuevo en la base del cristalizador. También en la primera etapa, una parte de la corriente
775. de solución y cristales finos que sale de la parte superior del cristalizador, se desvía a través de un separador 40 donde se depositan los cristales finos. El caudal de la parte superior del separador se divide en el punto 41; parte de la solución se devuelve a la
780. circulación principal en el punto 42, mientras que una proporción, cuidadosamente ajustada para que en el tiempo unidad arrastre tanto isómero delta y tantas impurezas como se introducen en este mismo tiempo en la solución que se suministra por la tubería 12, 34, se elimina
785. finalmente del sistema por 43. Esta purga final se evapora a continuación para que proporcione un "residuo delta" y el disolvente se condensa, se rectifica a continuación y luego se reintroduce en la primera etapa del procedimiento. Por razones obvias de economía, esta purga delta
790. final no se utiliza hasta que el contenido delta de la



solución que abandona el cristalizador ha aumentado hasta el punto de saturación.

- Como anteriormente, la solución purgada o extraída estará saturada de isómeros alfa y gamma así como delta, pero a causa del cambio de disolvente, la concentración real de isómero gamma es menor, y gran parte del contenido gamma de la purga de la primera etapa se recupera en el sólido granular que se recoge en la base del cristalizador. Periódicamente, se elimina, junto con algo de disolvente, por la llave 34 y se hace pasar al tamiz 45. Los gránulos permanecen en el tamiz donde se lavan con un poco de alcohol que entra por 46, para desplazar el metanol acuoso allí retenido. Se disuelven en metanol, y se representan entrando en el sistema por 47 y la solución vuelve a pasar al extractor inicial 21 por el punto 32. Análogamente, los cristales finos que se recogen en el separador 40 se retiran de cuando en cuando por la llave 48, se disuelven en metanol, se representan entrando en el sistema por el punto 49, y de este modo se envían para unirse, en el punto 50, a la corriente de fluido que retorna al extractor 21.
- Al aplicar un dispositivo de recuperación de este tipo, la función del cambiador de calor 37 depende del disolvente especial empleado, y del diluyente utilizado para rebajarlo. Si por la mezcla de los dos disolvente se produce calor, el cambiador de calor se usa como refrigerante; sí, por el contrario, se absorbe calor al mezclar, puede compensarse empleando la vasija 37 como calentador. En algunos casos, es posible suprimir el cambiador de calor y contar con el control de la entrada
- 795.
- 800.
- 805.
- 810.
- 815.
- 820.



de calor regulando la temperatura del diluyente que se introduce por el punto 24.

Los productos finales obtenidos de este procedimiento combinado son, pues, cristales gamma en 20, 825. de una pureza del 98%, el "residuo alfa", que sale del filtro rotativo 30 que son sensiblemente isómeros alfa y beta con un máximo de 1% de gamma, y la "purga delta" final, 43, que contiene todo el isómero delta y las impurezas, muy pocos isómeros alfa y beta y menos de 830. 0,2 partes de isómero gamma, por cada parte de isómero delta.

Como se indicó anteriormente, el grado de pureza del producto gamma susceptible de conseguirse por este procedimiento, depende, para cualquier disolvente dado, del grado de sobresaturación metaestable reinante en la corriente en circulación al entrar en el cristalizador, y este último factor depende a su vez de la proporción de isómero delta y de impurezas, 835. presentes en el líquido circulante. Las concentraciones superiores de isómero delta e impurezas, permiten un 840. grado más elevado de sobresaturación y esto hace posible el obtener una mayor producción de una planta o instalación de tamaño dado, pero solo a expensas de la pureza del producto. Contrariamente, las proporciones menores 845. de isómero delta e impurezas, permiten la producción de un producto gamma de pureza más elevada, pero a costa de un rendimiento menor de la instalación. Además, un producto de 95% de pureza, por ejemplo, puede mejorarse hasta el 99% o más, por un procedimiento de extracción 850. relativamente sencillo utilizando disolvente nuevo, y



- el extracto puede volverse a tratar y utilizarse en la preparación de la solución concentrada que se utiliza para reforzar el líquido de la corriente en circulación. Por tanto, empezando con cualquier origen bruto dado
855. de isómero gamma, el procedimiento que ofrece la mayor economía total en la preparación de gamma de 99% o más de pureza, puede no ser el que proporciona inmediatamente un depósito de producto gamma de 98%^{a 99%} en la base del cristalizador. Por esta razón se han investigado
860. también procedimientos que utilizan una concentración relativamente elevada de isómero delta e impurezas en el líquido en circulación.

- En los dos sistemas descritos detalladamente en los párrafos anteriores, el líquido circulante contenía alrededor del 10% de isómero delta e impurezas,
865. y el producto gamma, después del sencillo lavado en el tamiz, para eliminar el líquido madre adherido, tenía una pureza del 98%. En otro sistema que se describe a continuación y en el que se emplea un 33% de isómero
870. gamma e impurezas en el líquido en corriente, se parte de un producto bruto de cloración que contiene 67,1% de isómero alfa, 8,0% de beta, 13,15% de gamma y el resto, 11,75% de isómero delta e impurezas y se obtiene del mismo un producto gamma de 99% de pureza, un residuo
875. alfa que contiene 88,5% de isómero alfa, 10,4% de beta y 1,1% de gamma, y un residuo delta formado por 11,4% de isómero alfa, 2,4% de beta, 14,3% de gamma y 71,9% de isómero delta e impurezas.

- La instalación consiste en el acoplamiento
880. corriente de refrigerador, cristalizador, separador de



885. cristales finos y bomba, junto con un sistema que comprende un desaturador, un extractor, un filtro y un evaporador que juntos proporcionan la solución de alimentación, y un sistema auxiliar para separar, mejorar y secar el producto gamma.

890. El extractor se alimenta con 414 partes por hora de un producto bruto de cloración que contiene 277,7 partes de isómero alfa, 33 partes de beta, 54,6 partes de gamma, 48,7 partes de isómero delta e impurezas, y quizá trazas de benceno no convertido. Recibe también una solución procedente del desaturador, otra que procede del lavado del producto gamma, solución apurada del separador de cristales finos y metanol recuperado del evaporador, todo lo cual se explicará más detalladamente a continuación.

900. Desde el extractor, que puede ser de un tipo muy sencillo y que funciona a la temperatura ordinaria, pasa al filtro una pasta que luego se separa en 304 partes de un residuo alfa sólido, de la composición antes indicada, y una solución constituida por 76,3 partes de isómero alfa, 30,5 partes del isómero beta, 165 partes de isómero gamma, 411 partes de isómero delta e impurezas, y 1.650 partes de metanol.

905. Esta solución pasa a un evaporador sencillo en el que se evaporan 950 partes de metanol; la solución residual caliente sirve luego como solución de refuerzo y penetra en el dispositivo cristalizador, pasando sucesivamente por el refrigerador, el cristalizador, el separador de cristales finos y la bomba.

910. El separador de cristales finos ^{realiza} su función



915. corriente de eliminar de la corriente en circulación una proporción controlada de cristales finos, evitando así el desarrollo o formación de un número indeseablemente elevado de núcleos de cristalización. Sin embargo, con la elevada concentración delta empleada, solo se depositan en el separador, en realidad, cantidades muy pequeñas de cristales finos, importando poco que estos se aislan separadamente o sigan avanzando con el líquido corriente de purga, hacia el desaturador.

920. A causa del grado elevado de sobresaturación empleado, el líquido que sale del separador de cristales finos como purga delta, está todavía elevadamente sobresaturado de todos los isómeros. En realidad, contiene 72,2 partes de isómero alfa, 30,4 partes de beta, 109,5

925. partes de gamma, 407 partes del isómero delta e impurezas, y 696 partes de metanol. Se separa luego en dos partes, una de ellas devuelta inmediatamente al extractor, mientras la otra pasa al desaturador.

930. Este es sencillamente un gran recipiente provisto de un agitador muy sencillo, en el que la fracción indicada de la solución permanece a la temperatura ordinaria, un periodo suficiente para que desaparezca toda la sobresaturación. Periódicamente se interrumpe la agitación y se retira por decantación una parte de la

935. solución, ya solamente saturada con los distintos isómeros. La fracción del líquido de purga introducido en el desaturador, y la fracción decantada del mismo, se controlande tal modo que el líquido decantado arrastre,

940. en la unidad de tiempo, tanto isómero delta y tantas impurezas como en ese mismo periodo se introducen en el



sistema por el producto bruto de cloración que se suministra al extractor.

- Así, por ejemplo el líquido de purga procedente del separador de cristales finos, puede dividirse en una relación de $1/4$ a $3/4$, de modo que pase al desaturador una solución constituida por 17,7 partes de isómero alfa, 7,5 partes de beta, 27 partes de gamma, 100 partes de isómero delta e impurezas y 171 partes de alcohol; el resto del líquido de purga pasa directamente al extractor como ya se describió. De este material que pasa al desaturador, se separa por decantación, cada hora, una cantidad de solución saturada que contiene 48,7 partes de isómero delta e impurezas y además 7,7 partes de isómero alfa, 1,6 partes de beta, 9,7 partes de gamma y 83,2 partes de metanol. El resto del material que permanece en el desaturador, se descarga a continuación en forma de una pasta, al interior del extractor. Como se comprenderá, nada hay taxativo con respecto a la relación $1/4$ a $3/4$ que se ha adoptado; podría hacerse pasar al desaturador una fracción inferior del líquido y suministrar todavía la solución eventual de decantación que arrastraba 48,7 partes de isómero delta e impurezas.

- Esta solución de purga delta final, se hace pasar a un alambique donde se agota el metanol, y el residuo delta siruposo así obtenido, formado por 11,4% de isómero alfa, 2,4% de beta, 14,3% de gamma y 71,9% de isómero delta e impurezas, constituye el segundo de los tres productos finales que salen de la instalación.



Por conveniencia, para ayudar a conservar un equilibrio de la cantidad de metanol en el sistema, y para proporcionar además un punto en el que todo benceno introducido en el sistema, con el producto bruto de cloración inicial, pueda eliminarse, parte del metanol separado por evaporación en el sencillo evaporador ya descrito, se hace pasar, con la solución de purga delta, al alambique, donde se rectifica y se prepara adecuadamente para retornar al sistema como parte del líquido que se usa para lavar el producto gamma, que ahora se describirá.

El producto gamma que se acumula en la base del cristizador, se retira, intermitente o continuamente, junto con una pequeña cantidad del líquido de la corriente y se lleva a un tamiz; el líquido que atraviesa éste vuelve a introducirse en el sistema en circulación. A causa del grado elevado de sobresaturación de la solución de que se deposita, el producto está en forma de gránulos, y no de cristales densos, hecho que facilita considerablemente la purificación final. Después de una sencilla extracción con metanol, el producto se filtra, se lava con más metanol para separar el líquido madre adherido, y luego se seca. El extractor metanólico y los líquidos de lavado vuelven a tratarse como antes se indicó pasándolos al extractor. El producto gamma seco, obtenido a razón de 42 partes por hora, es de una pureza de 99%.

Claro está, ^{que} por su verdadera naturaleza, un procedimiento como el que acaba de describirse no puede proporcionar jamás un producto gamma de una pureza del



100%. Sin embargo, por medio de una extracción final o etapa de lavado, pueden obtenerse con toda seguridad productos de una pureza de 99% o superior. Además, el procedimiento es muy adaptable y, si se desea, pueden obtenerse fácilmente productos menos puros. Desde luego el procedimiento proporciona un medio adaptable y controlado para conseguir la refinación o beneficio de mezclas de isómeros de hexacloruro de benceno hasta casi cualquier contenido de gamma que se desee.

1010.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse 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 con fecha 4 de abril de 1955, nº 9.734 acogiendo, 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 refinación o beneficio de los isómeros de hexacloruro de benceno"; caracterizándose por lo siguiente:

1025.

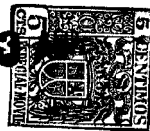
1º.- Procedimiento para la refinación o beneficio de los isómeros de hexacloruro de benceno, caracterizado por permitir la separación de un isómero gamma prácticamente puro, o de una fracción rica en el mismo, de un material compuesto que contenga por lo menos los

1030.

isómeros alfa y gamma y también, opcionalmente, otros



- isómeros y/o impurezas formadas durante la producción del hexacloruro de benceno por cloraciones aditivas o reiteradas de benceno y, además, por comprender el hacer que una solución de dicho material compuesto, en estado
1035. de sobresaturación metaestable con respecto al isómero gamma por lo menos, circule en dirección ascendente a través de una vasija de cristalización, en la que cristaliza, en la práctica isotérmicamente, en presencia de una gran superficie de cristales gamma proporcionada
1040. por un número controlado de partículas del isómero gamma que se mantienen distribuidas en toda la solución de cristalización, en un estado "fluidificado" por la circulación ascendente de la solución mencionada; el grado y la modalidad de circulación de la solución se
1045. ajustan de modo tal que la vasija de cristalización actúa también como clasificador de cristales, de modo que los cristales finos, especialmente del isómero alfa, o de los isómeros alfa y beta, y que contienen también algunos cristales finos de gamma, se arrastran a la
1050. parte superior de la vasija, de donde se extraen en la corriente de solución apurada, mientras que los cristales relativamente gruesos de isómero gamma altamente purificado, se recogen en la parte inferior de la vasija, de donde se retiran a voluntad.
1055. 2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la corriente de solución apurada que arrastra los cristales finos, que se retira de la parte superior de la vasija de cristalización, se divide; los cristales del isómero alfa
1060. por lo menos o de los isómeros alfa y beta, se separan



de una parte de la corriente que luego se reúne con la otra parte; la corriente se refuerza también por la incorporación a la misma de una cantidad controlada del material compuesto primitivo y se lleva a continuación al estado preciso de sobresaturación metaestable con respecto al isómero γ por lo menos, y se introduce luego en la parte inferior de la vasija de cristalización.

1065. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el refuerzo de la solución apurada se realiza añadiendo a esta una cantidad controlada de una solución del material compuesto inicial.

1070. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3^a, caracterizado porque la solución añadida está más concentrada y a mayor temperatura que la solución apurada, y la solución reforzada se enfría o se concentra y enfría luego para producir el grado deseado de sobresaturación metaestable, y luego se reintroduce en la parte inferior de la vasija de cristalización.

1075. 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque el refuerzo se lleva a cabo haciendo pasar por lo menos una parte de la solución apurada a través de una zona de caldeo y, simultánea o subsiguientemente, poniéndola en contacto con un origen de una cantidad ulterior del material compuesto inicial, por cuyo medio se enriquece en isómero γ por lo menos; la solución así reforzada, se enfría

1080. o se concentra y enfría luego para producir el grado



deseado de sobresaturación metaestable, y luego vuelve a introducirse en la parte inferior de la vasija de cristalización.

- 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en
1095. la reivindicación 5^a, caracterizado porque el refuerzo se lleva a cabo haciendo pasar por lo menos una parte de la solución apurada a través de una zona de caldeo y desde ésta se conduce a la parte inferior de una vasija clasificadora de extracción, que actúa de acuerdo
1100. con el principio de capa fluidificada y se alimenta también con un producto bruto de cloración, burdamente cristalino, o concentrado primario; de la parte superior del extractor se retira una solución enriquecida en isómero gamma por lo menos, y se hace avanzar hacia
1105. un enfriador, donde se lleva al grado preciso de sobresaturación metaestable y luego se reintroduce en la parte inferior de la vasija de cristalización, a la vez que una pasta que contiene cristales de isómero alfa o de los isómeros alfa y beta, abandona el extractor a
1110. un nivel inferior y se hace pasar a un dispositivo separador donde se eliminan los cristales, retornándose el líquido al extractor.

- 7^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 6^a, caracterizándose porque una fracción controlada de la solución apurada, retirada de la parte superior de la vasija de cristalización (convenientemente después de separar de aquella los cristales finos) se retira del sistema para arrastrar con ella en cualquier tiempo dado las mismas
1115. cantidades del isómero delta e impureza que en el mismo
- 1120.



periodo se introducen en el sistema con el material compuesto suministrado al mismo.

1125. 8^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 7^a, inclusive, caracterizado porque los cristales gamma que se recogen en la parte inferior de la vasija de cristalización se recuperan retirando, intermitentemente o con preferencia continuamente, una parte controlada de líquido y cristales, a través de una salida situada debajo de la entrada para la solución de alimentación, separando los cristales, convenientemente por decantación, tamizado, filtración o centrifugado, y retornando el líquido a la corriente que vuelve a tratarse en la vasija de cristalización.
1130. 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente usado es el metanol.
1135. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7^a, caracterizado porque la fracción de solución apurada que se separa del sistema principal circulante, se hace pasar a un recuperador que comprende un segundo cristalizador de clasificación que emplea un disolvente de mayor relación de solubilidad delta/gamma que el empleado en la primera etapa del procedimiento, por cuyo medio se separa una fracción rica en gamma que, si se desea, se introduce de nuevo en una primera fase de la primera etapa del procedimiento.
1140. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 7^a o 10^a, caracterizado porque la fracción de solución apurada que se separa del sistema
- 1145.
- 1150.



- principal circulante, se hace pasar a un recuperador en el que el disolvente se cambia o rebaja de tal modo que tenga una relación de solubilidad delta/gamma más elevada que el empleado en la primera parte del procedimiento, y esta nueva solución, simultánea o subsiguientemente llevada a un estado de sobresaturación metaestable, con respecto al isómero gamma por lo menos, se hace circular hacia arriba a través de una vasija de cristalización, donde cristaliza en la práctica isotérmicamente,
1155. en presencia de una gran superficie de cristales gamma, proporcionada por un número controlado de partículas constituidas, por, o que por lo menos comprenden, una proporción máxima de isómero gamma y se mantienen distribuidas en toda la solución de cristalización, en un estado "fluidificado" por la corriente ascendente de la solución;
1160. el grado y la modalidad de circulación de la solución se ajustan de tal modo que la vasija de cristalización funciona también como clasificador de cristales, de modo que las partículas finas, que comprenden el isómero alfa
1165. o los isómeros alfa y beta, acompañados por algo de isómero gamma, se lleva a la parte superior de la vasija, desde donde se retiran en la corriente de solución apurada, mientras que las partículas gruesas enriquecidas en isómero gamma, se reúnen en la parte inferior de la vasija, de donde se retiran a voluntad.
1170. 1175.

- 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11^a, caracterizado porque la solución que se hace cristalizar en el recuperador tiene un grado de sobresaturación superior al de la que se hace cristalizar en la primera parte del procedimiento, de modo que
- 1180.



se forma aglomerados o gránulos que contienen isómeros alfa, beta y gamma, pero no delta.

1185. 13^a.- Procedimiento para la refinación o beneficio de los isómeros de hexacloruro de benceno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos .

Esta memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

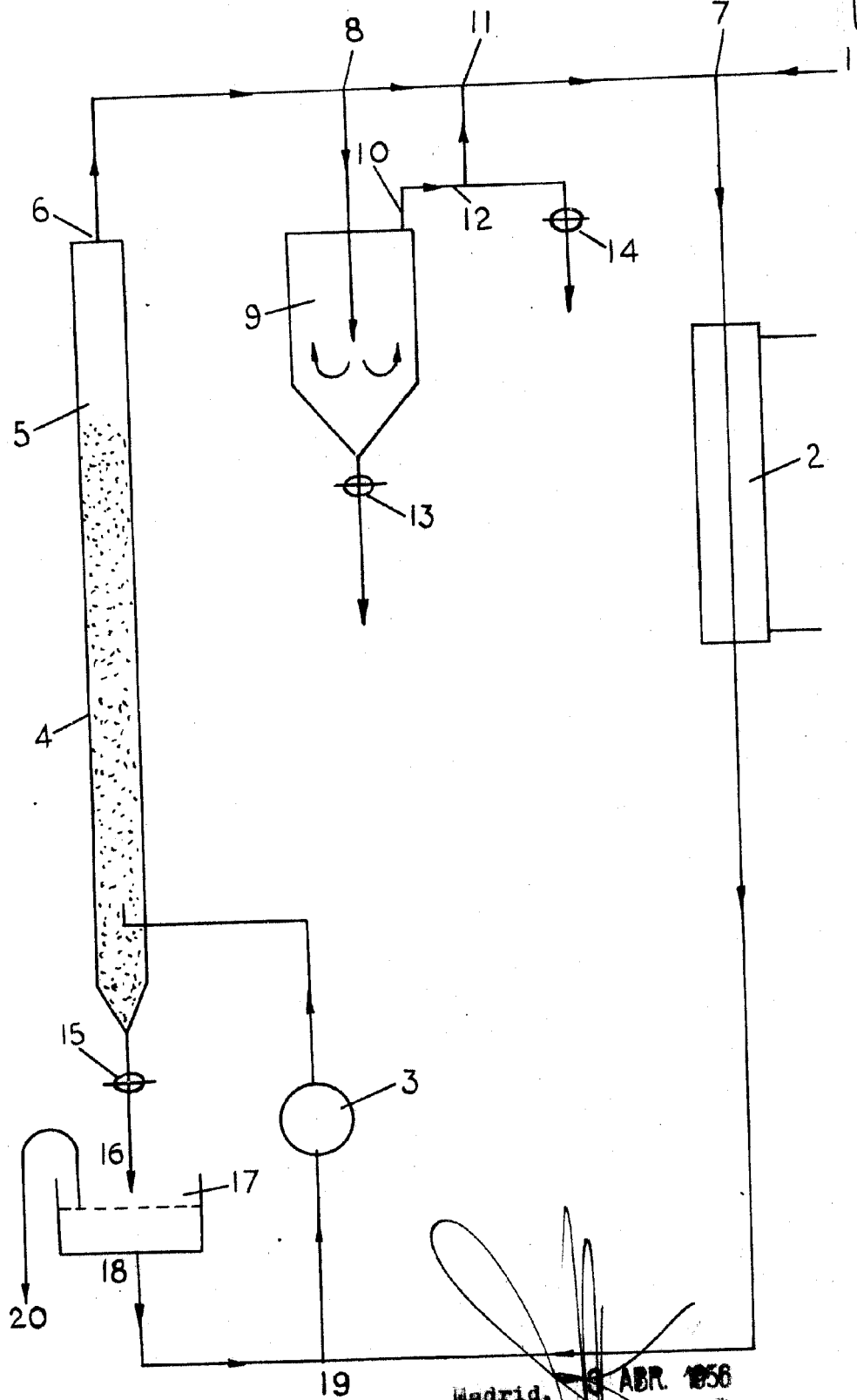
Madrid, - 3 ABR. 1956

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ASEDO Y MORENO
P.P.

227672

ESCALA VARIABLE.



Madrid, 6 ABR. 1956

FIG. I

~~CONFIDENTIAL~~
P.F.

227672

ESCALA VARIABLE.

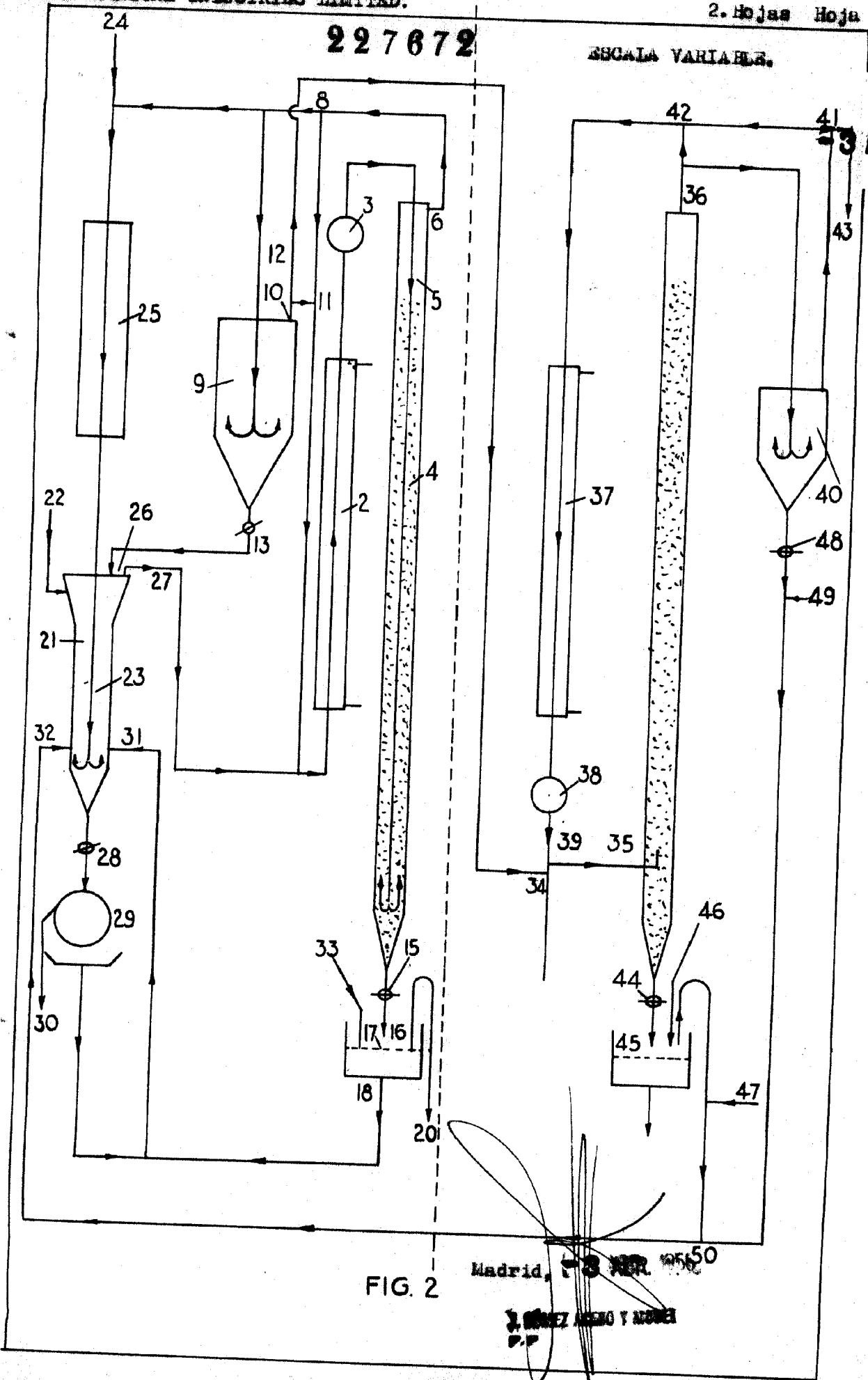


FIG. 2

Madrid, 17 MAR 1950

J. GÓMEZ AGUIRRE Y CAÑAS
P.P.