

10 AGO. 1959

P - 18.393.-

"457/59



250126

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIÉTÉ D'ELECTRO-CHEMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE ET  
DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE, sociedad anónima francesa, re-  
sidente en 10, Rue du Général Foy, Paris, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENCION POR CATALISIS, DE DERIVADOS CLORA-  
DOS AROMATICOS".-

La presente invención se refiere a un procedimiento de ob-  
tención de derivados clorados de núcleo bencénico en los cuales  
un átomo de cloro que sustituye a un hidrógeno se encuentra sobre  
este núcleo en posición para con relación a un segundo átomo, ra-  
5 dical lineal o radical cíclico al grupo funcional igualmente sus-  
tituido en un átomo de hidrógeno.

Se sabe que la fluoración de un compuesto orgánico de núcleo  
bencénico conduce a una mezcla de diferentes derivados clorados  
que se pueden fraccionar; cada una de estas fracciones correspon-  
de en general a un grado de cloración y contiene proporciones va-  
10



250126

ribbles de los diversos isómeros posibles. Necesidades industriales precisas han conducido frecuentemente a buscar la obtención preferente o incluso selectiva de un grupo de estos derivados o incluso de uno de estos isómeros.

5           Hasta ahora, se ha estudiado particularmente el problema del benceno. Se sabe que la cloración directa del benceno por el cloro gaseoso conduce a una mezcla que comprende monoclorobenceno, orto-, para diclorobenceno, metadichlorobenceno, policlorobencenos (trichlorobencenos y derivados clorados superiores); las  
10           proporciones relativas de estos diversos compuestos varían en función de las condiciones de la operación, en particular de la relación cloro/benceno empleada, de la velocidad de paso del cloro, de la temperatura, del catalizador.

15           BOURTON (Ann.Chim.14.215-231, 1920) ha investigado las condiciones más favorables para la obtención del monoclorobenceno con pocos derivados más fuertemente clorados, mientras que Mc  
MOULLIN (Chem.Eng.Progress,44,nº 3, 183, 1948) ha comparado la distribución de los diferentes compuestos según se practique la  
operación de modo continuo o discontinuo.

20           Otros trabajos han recaído más particularmente sobre las condiciones de empleo de ciertos catalizadores. Por ejemplo  
WIEGANDT y LANDOS (Ind. & Eng. Chem.43, 2.167, 1951) han estudiado para diversos catalizadores la influencia de su concentración,  
de la temperatura y del grado de cloración sobre la proporción  
25           de para diclorobenceno obtenido. Estos trabajos han puesto en evidencia el efecto de auto-inhibición del ortodichlorobenceno y la influencia de compuestos polares tales como el ácido acético anhidro, el ácido trichloroacético, el sulfato de etilo, pero estos autores no han obtenido relación molecular para/orto elevada  
30           más que llevando el grado de cloración por encima de 2,2 moléculas

250126



de cloro por molécula de benceno, lo que entraña la formación de una cantidad apreciable de derivados más fuertemente clorados que solo tienen poca utilización.

5 La patente de los Estados Unidos 1.946.040, del 1 de octubre de 1931, se refiere a la cloración de diferentes derivados orgánicos en presencia de un catalizador constituido por azufre y tricloruro de antimonio adicionados o no con catalizadores conocidos, tales como Fe,  $PCl_5$ ,  $AsCl_3$  y con fragmentos de plomo. La relación ponderal del paradiclorobenceno al total del orto-  
10 clorobenceno y de los productos más clorados ha alcanzado 4,75 para una operación de cloración del benceno conducida a 20-25 grados C.; pero se sabe que a esta temperatura el paradiclorobenceno es relativamente poco soluble en el benceno, el monoclorobenceno o sus mezclas. Para evitar las molestias tecnológicas  
15 debidas a esta cristalización abundante, las cloraciones a baja temperatura no se hacen en general muy a fondo, es decir, que se limita a valores pequeños la relación cloro/benceno y que se obtiene una fuerte proporción de monoclorobenceno. Para asegurar una producción notable de paradiclorobenceno, es preciso entonces utilizar aparatos de volúmen muy grande y se obtienen simultáneamente cantidades muy importantes de monoclorobenceno.  
20

Otros catalizadores han sido empleados. Es así como la patente francesa 641.102 del 29 de abril de 1927 enseña que la introducción de un halógeno en benceno en contacto con ácido sulfúrico, conduce, a condición de evitar la sulfonación a un caldo  
25 que contiene por lo menos 80% de monoclorobenceno.

En presencia de las dificultades y de los inconvenientes motivados por los diferentes procedimientos conocidos de cloración de los derivados bencénicos, la solicitante ha estudiado de nuevo  
30 este problema. Se ha propuesto obtener, sin formación notable de

250126



5 derivados polisustituídos, tanto un caldo en que la casi totalidad del derivado a clorar es transformado en derivado disustituído y en que esta fracción disustituída contiene una proporción muy fuerte de derivado para-, como caldos menos fuertemente clorados, notables igualmente por la fuerte proporción de derivado para en la fracción disustituída. En el caso particular de la cloración del benceno, la presente invención tiene por objeto obtener, sin formación notable de policlorobenceno, caldos brutos notables por la proporción elevada de paradiclorobenceno en la fracción diclorobenceno y cuyo grado de cloración puede ser llevado hasta la transformación casi total en diclorobencenos.

10 Sus investigaciones y ensayos han permitido a la solicitante comprobar, por una parte, que los catalizadores de cloración conocidos permiten, en diversos grados, la fijación del cloro sobre los derivados aromáticos cíclicos y que el empleo de catalizadores activos es necesario si se quiere absorber completamente cantidades importante de cloro en tal caldo a clorar y, por otra parte, que estos catalizadores no son susceptibles de orientar en toda la medida deseada la fijación del cloro hacia la obtención de un derivado disustituído determinado. Pero estas investigaciones han permitido a la solicitante observar que esta orientación de la fijación del cloro para obtener un derivado disustituído determinado puede estar asegurada por la utilización conjunta de un catalizador de cloración y de ciertos compuestos químicos (que serán designados en adelante con el nombre de "catalizadores de orientación"); en estas condiciones de catalizador orientado, la solicitante ha observado que se hace posible guiar la fijación de cloro sobre un núcleo bencénico.

20 La presente invención, debida a los trabajos del señor Jean GUBRIN, se refiere, pues, a un procedimiento de obtención por ca-

250126



5      tálisis de derivados bencénicos clorados disustituídos, en los  
cuales un átomo de cloro sustituido en un átomo de hidrógeno es-  
tá en posición para con relación a un átomo, radical lineal o  
cíclico, o grupo funcional igualmente sustituido, consistiendo  
10      dicho procedimiento fundamentalmente en que se pone el compues-  
to a clorar, que contiene en estado disuelto un catalizador de  
cloración, en contacto íntimo con un catalizador de orientación  
que puede constituir una fase separada, y por que, después de  
haber alcanzado el grado deseado de cloración, se separa la masa,  
15      en dos fases líquidas y se trata el caldo de una manera conocida  
para la separación y la depuración de sus componentes. En el ca-  
so en que el catalizador de orientación constituye una fase di-  
ferente del caldo a clorar, puede presentar sin embargo una solu-  
bilidad muy ligera en este caldo.

15      La descripción que sigue hace referencia al caso en que el  
catalizador de orientación que constituye una fase líquida sepa-  
rada tiene una solubilidad muy limitada en el caldo a clorar.

20      En esta descripción, se ha designado con el nombre de  
"caldo" la fase que contiene el derivado sometido a la cloración  
y por "fase orientadora" la fase que contiene o que constituye el  
catalizador de orientación.

25      La presencia de catalizador de orientación tiene por conse-  
cuencia que la relación de la cantidad de derivados para a la can-  
tidad de derivado orto, obtenida durante una operación de clora-  
ción efectuada conforme a la invención, sea netamente más elevada  
30      que si esta operación hubiera sido llevada a cabo en ausencia de  
dicho catalizador de orientación, permaneciendo idénticas cuales-  
quiera otras condiciones. La presencia de catalizador de orienta-  
ción se hace sentir por consiguiente cualesquiera que sean la na-  
turaaleza y la actividad del catalizador de cloración. Además, este

250126



catalizador de orientación actúa frecuentemente como "sinergista" del catalizador de cloración, es decir, que amplía la reactividad del catalizador de cloración y permite una absorción más cuantitativa del cloro por el medio a clorar.

5           Para la puesta en práctica del procedimiento que constituye el objeto de la invención, se pueden utilizar la mayoría de los catalizadores de cloración conocidos, en particular los cloruros metálicos o metaloídicos usuales, los sulfuros metálicos o metaloídicos, el azufre adicionado o unido a los cloruros, y  
10 los clorosulfuros. Sin embargo, la obtención simultánea de altos rendimientos de cloración, de un elevado rendimiento de transformación del caldo en derivado disustituído y de una proporción elevada de derivado para en la fracción disustituída, está favorecida por el empleo de catalizadores de cloración muy activos,  
15 tales como el sulfuro de antimonio, el cloruro de antimonio y los clorosulfuros de antimonio en cantidad suficiente para obtener una reacción absolutamente total del cloro sobre el caldo a clorar.

20           El catalizador de cloración puede ser dispersado, como es corriente, en el caldo a clorar, lo que no excluye que una porción de este catalizador pueda pasar en el curso de la operación a la fase orientadora o ser introducida en ella previamente. La cantidad de catalizador de cloración es la cantidad habitual para obtener la actividad deseada.

25           El procedimiento de la invención incluye un contacto íntimo del caldo a clorar y del catalizador de orientación. Si hay dos fases líquidas en presencia (fase orientadora-caldo a clorar) cada una de estas fases disuelve a menudo una cierta fracción de la otra, pero esta solubilidad mutua es en general demasiado pequeña para asegurar el contacto íntimo deseado entre el caldo a  
30

250126



5 clorar y el catalizador de orientación y se está obligado a utilizar cualesquiera medios conocidos para asegurar este contacto íntimo deseado; a este efecto, se utiliza de preferencia una fuerte agitación que dispersa íntimamente una parte por lo menos de la fase orientadora en el caldo a clorar.

10 Después de haber alcanzado el grado de cloración deseado, se deja reposar la masa que se separa en general en dos fases líquidas. Se aísla el caldo y se trata de la manera conocida para separar estos componentes y purificarlos. La otra fase, que contiene el catalizador de orientación, completada eventualmente con una adición de producto fresco, puede servir de nuevo en una operación de cloración ulterior.

15 Para orientar en posición para la sustitución de un átomo de cloro sobre un núcleo ya monosustituído o la sustitución en el curso de una misma operación de cloración de dos átomos de cloro en un núcleo no sustituido, se pueden utilizar ventajosamente como catalizadores de orientación, mezclas de ácido sulfúrico y de ácidos sulfónicos poco hidratados. Estas mezclas pueden ser preparadas por sulfonación de un hidrocarburo en un recinto separado y luego puesto en contacto con el caldo a clorar.

20 Se puede también, si se elige como ácido sulfónico el ácido que corresponde a un hidrocarburo presente en el caldo a clorar, poner dicho caldo en contacto con ácido sulfúrico u oleum; las condiciones de temperatura y de concentración del ácido se eligen entonces para obtener el efecto de sulfonación buscado, el cual se traduce en general en la formación de dos fases líquidas distintas a las cuales se sabe dar la importancia relativa deseada. Si se emplea un ácido muy concentrado para realizar esta sulfonación, puede uno verse obligado a añadir luego un poco de agua o

25 de ácido sulfúrico diluido para llevar la concentración de la fase orientadora a los límites deseados.

30

250126

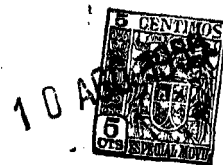


5 Para constituir la mezcla que constituye el catalizador de orientación, se pueden utilizar diversos ácidos sulfónicos, desde el primer término de la serie, el ácido benceno sulfónico, hasta ácidos que tienen un hidrógeno sustituido por un radical ya pesado. A título de ejemplos, pueden citarse los más corrientes de estos ácidos sulfónicos, el ácido benceno sulfónico, los ácidos orto- y para- tolueno sulfónico, el ácido para- cloroben- ceno sulfónico, el ácido dodecil benceno sulfónico, o las mez- 10 clas de estos diversos ácidos. Las mezclas más favorables son las que contienen, en el caso del ácido benceno sulfónico, de 30 a 40 % de ácido benceno sulfónico, de 50 a 60 % de ácido sulfúrico, y de 5 a 15 % de agua; en el caso de los ácidos tolueno- sulfónicos, de 10 a 50 % de uno de estos ácidos o de su mezcla, de 40 a 70 % de ácido sulfúrico, de 5 a 15 % de agua; en el caso 15 del ácido paraclorobenceno sulfónico, de 20 a 40 % de ácido paraclorobenceno sulfónico, de 50 a 75 % de ácido sulfúrico y de 5 a 10 % de agua; en el caso del ácido dodecil benceno sulfónico, de 5 a 15 % de ácido dodecilbenceno sulfónico, de 15 a 40 % de ácido bencenosulfónico, de 40 a 70 % de ácido sulfúrico 20 y de 5 a 10 % de agua.

25 Cuando el catalizador de orientación está contenido en una fase, la proporción de esta última con relación al caldo a clorar puede variar dentro de amplias proporciones a causa del desarrollo posible de ciertas reacciones secundarias; no se recomienda emplear un peso de fase orientadora superior a 40 % del del caldo; dando muy buenos resultados proporciones comprendidas entre 3 y 30 %.

30 El procedimiento puede ser puesto en práctica en un amplio dominio de temperatura, lo que permite llevar a cabo diversos periodos de la cloración a temperaturas diferentes entre ellas.

250126



5 El procedimiento que constituye el objeto de la invención ontraña además de las ventajas que resultan de lo que precede, otras ventajas interesantes: por una parte, la presencia del catalizador de orientación mejora hasta hacerla prácticamente cuantitativa, la absorción del cloro por el caldo a clorar y, por otra parte, reduce la cantidad de los derivados más fuertemente clorados formados en el curso de la cloración.

10 La presente invención es particularmente aplicable a la cloración del benceno, del monoclorobenceno o de sus mezclas. Como se ha indicado, esta cloración conduce a un líquido, denominado frecuentemente "caldo bruto" donde se encuentran en general, junto a una cantidad variable de benceno y de monoclorobenceno, orto-,para-,metadichlorobenceno, trichlorobencenos e incluso derivados clorados superiores. Las proporciones relativas de estos  
15 diversos compuestos varían en función de las condiciones de la operación, en particular de la relación cloro/benceno empleada, de la velocidad de paso del cloro, de la temperatura, del catalizador utilizado.

20 El presente procedimiento permite obtener un elevado grado de cloración del benceno, del monoclorobenceno y de sus mezclas, que se traduce en una pequeña proporción de benceno o de monoclorobenceno residual, una proporción elevada de paradichlorobenceno en la fracción dichlorobencenos y una proporción muy pequeña de derivados más fuertemente clorados. Para conseguir buenas condiciones de reacción, los contenidos en catalizador de cloración  
25 estarán comprendidos ventajosamente, para  $Sb_2S_3$ , entre 0,1 y 0,8 %, para  $FeCl_3$  entre 0,05 % y 0,5 %, en el caso de mezcla de S y de  $SbCl_3$  entre 0,1 y 1 % de  $SbCl_3$  y 0,1 a 0,5 % de S, con relación al caldo a clorar. Las cifras ya indicadas para las proporciones  
30 relativas de las dos fases convienen a la cloración del benceno.

250126



Las temperaturas convenientes están comprendidas entre 15 y 60 grados C. Esta gama de temperatura permite llevar a cabo el principio de la cloración a 15-20 grados C. hasta que el grado de cloración sea tal que se pueda temer una cristalización del aparadiclorobenceno susceptible de entrañar molestias tecnológicas, y luego elevar en este momento la temperatura hasta 50 ó incluso 60 grados C. Hacia 20 grados C., las molestias tecnológicas se manifiestan en general cuando se han introducido los 4/5 del cloro correspondiente a la transformación integral del benceno en diclorobencenos. En la aplicación del procedimiento a la cloración del benceno, pueden emplearse grandes velocidades de introducción de cloro, por ejemplo introducir en 12 horas en una operación discontinua la cantidad de cloro correspondiente a la transformación total del benceno en diclorobenceno, sin que el contenido en cloro del ácido clorhídrico desprendido exceda de 10 p.p.m. (partes por millón).

Se ha descrito a continuación en detalle un cierto número de ejemplos de puesta en práctica del procedimiento conforme a la presente invención, en su aplicación a la cloración del benceno.

#### EJEMPLO I

Varias experiencias han sido llevadas a cabo del modo siguiente:

En dos kilogramos de benceno secado por destilación azeotrópica, se han disuelto 5 g. de tricloruro de antimonio puro y luego 2 g. de azufre. Esta solución ha sido colocada en un matraz de vidrio provisto de un agitador y de un dispositivo que permite enfriarlo o calentarlo. Se ha inyectado durante 45 minutos cloro en la solución al ritmo suficientemente rápido de 240 g. por hora y luego se han vertido en el matraz 350 g. de una mezcla de ácido sulfúrico y de ácido bencenosulfónico, de composición:  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  59%,

250126



10 AG

$C_6H_5$ .  $SO_3H$  33 %, agua 8 %. Se ha proseguido la agitación para asegurar el contacto íntimo deseado entre las dos fases líquidas. Después de verter el ácido y de la formación de una mezcla íntima de las dos fases, el gasto de cloro ha sido llevado a  
5 355 g./hora y la refrigeración regulada para alcanzar 20 grados C. Este gasto de cloro ha sido mantenido hasta que los dos tercios aproximadamente del cloro correspondiente a la transformación completa del benceno en diclorobenceno hayan sido introducidos y sin que el ácido clorhídrico desprendido contenga más de  
10 10 p.p.m. de cloro. Se ha reducido entonces el gasto de cloro a 240 g/h. y se ha dejado subir la temperatura cuando han comenzado a aparecer cristales de paradichlorobenceno. Esto se ha producido cuando clorando a 20 grados C., han sido introducidos los  
15 4/5 del cloro necesario. El paso del cloro ha sido detenido cuando, habida cuenta del benceno arrastrado por el ácido clorhídrico desprendido, había sido introducido el 95 % aproximadamente del cloro correspondiente a la transformación total en diclorobencenos.

Después de la parada de la llegada del cloro, se ha calentado la masa hacia 50 grados C. para evitar la presencia de paradichlorobenceno cristalizado y se ha dejado decantar. El caldo ha sido lavado luego con ácido clorhídrico comercial diluido a un tercio para desembarazarlo de diversas impurezas, en particular del cloruro de antimonio, y luego neutralizado, secado y destilado.  
25 lado.

Las composiciones medias de caldo obtenidas en el curso de varias operaciones han sido las siguientes:

250126



Benceno restante	<	0,05 %
Monoclorobenceno		5 a 10 %
Diclorobenceno		90 a 95 %
Derivados clorados superiores	<	0,2

5

Relación para  
orto = 5 a 6,5.

10

La proporción de paradiclorobenceno en la fracción diclorobenceno estaba comprendida entre 80 y 86 %. Hay que señalar que 5 % aproximadamente del benceno había sido arrastrado en forma de vapor por el ácido clorhídrico desprendido; este benceno era por lo demás recuperable.

El catalizador de orientación (mezcla de ácido sulfúrico y de ácido bencenosulfónico) puesto en contacto con el caldo a clorar había sido preparado como sigue:

15

En 700 g. de benceno seco, hacia 50 grados C., se han vertido agitando violentamente 1.200 g. de ácido sulfúrico de muy buena pureza con 94 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; el vertimiento se ha hecho progresivamente en una hora treinta aproximadamente y se ha elevado la temperatura hasta 58-60 grados C. prosiguiendo la agitación durante una hora treinta a esta temperatura. Después de refrigeración hasta 40 grados C. se ha dejado decantar. La capa inferior (que contiene 59 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 33 % de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  y 8 % de  $\text{H}_2\text{O}$ ) ha sido recogida para ser empleada a título de catalizador de orientación como ha sido indicado más arriba. La misma mezcla hubiera podido ser obtenida a partir de ácidos sulfúricos de concentración inicial diferente.

25

Para verificar la eficacia de la acción del catalizador de orientación se han comparado los resultados anteriores con los obtenidos en operaciones de cloración llevadas a cabo según métodos conocidos, sin contacto con ácido benceno-sulfónico ( es de-

30

250126



5 cir, sin catalizador de orientación) con el mismo catalizador de cloración a temperaturas próximas, con velocidades de paso de cloro iguales o más pequeñas y llevadas igualmente hasta el mismo punto de cloración, es decir, hasta pasar de 95 % de cloro correspondiente a la transformación completa en diclorobenceno, del benceno contenido en el caldo inicial. Estos métodos conocidos han dado los resultados siguientes:

10

Caldo de cloración: monoclorobenceno	7,5 %
diclorobencenos	92,2 %
triclorobencenos	0,3 %

-Proporción de cloro en los gases al final de cloración:

2 % en peso con relación al ácido clorhídrico.

15 En la fracción diclorobencenos, la proporción de paradiclorobenceno era inferior a 80 %, en general próxima a 75 %.

EJEMPLO II

Se ha operado como en el ejemplo I, poniendo en suspensión en el benceno 0,25 % de  $Sb_2S_3$  pulverulento en lugar de  $SbCl_3$ .

20 Aplicando comparativamente los métodos conocidos y el procedimiento de la invención, se han obtenido los resultados resumidos en la tabla siguiente:

250126



		Procedimiento de la invención	Procedimiento conocido
	Caldo de cloración		
	Monoclorobenceno	8,4 %	7,9 %
5	Diclorobenceno	91,6 %	91,7 %
	Derivados clorados superiores	< 0,1 %	0,4 %
	(principalmente triclorobencenos)		
10	Cl en H Cl desprendido	< 10 p.p.m.	1 %
	Proporción de paradiclorobenceno en la fracción diclorobenceno	84 %	77 %

EJEMPLO III

15 Se opera con cloruro férrico como catalizador de cloración. Utilizando el catalizador de orientación conforme a la invención, se han podido obtener los resultados siguientes:

	-Caldo de cloración: monoclorobenceno	8,6 %
	Diclorobenceno	91,3 %
20	Derivados clorados superiores	0,1 %
	-Proporción de paradiclorobenceno en la fracción diclorobenceno	82 %
	-Cantidad de cloro arrastrada por HCl	< 10 p.p.m.

25  EJEMPLO IV

Para formar el catalizador de orientación en contacto con el caldo a clorar, se han tomado dos Kg. de benceno seco, en el cual se han disuelto 5 g. de  $SbCl_3$  y 2 g. de azufre. Como en el ejemplo 1, se ha inyectado cloro durante 45 minutos en la solución, 30 al ritmo de 240 g/h., y se han vertido 300 g. de ácido sulfúrico

250126



10 AGU 1946

5 a 96 %. Luego se ha agitado la masa durante 15 minutos a la temperatura de 55 grados C. y se ha llevado el gasto del cloro al valor de 355 g/h. dejando refrigerar la masa hasta 20 grados C. La operación ha sido continuada entonces como en el ejemplo I y ha dado resultados comprendidos en los límites indicados en este ejemplo.

10 Se han obtenido resultados análogos partiendo de oleum a 20 % en lugar de ácido sulfúrico a 96 %, pero vertiendo lentamente el oleum cuando la temperatura de la masa alcanza 20 grados C. en lugar de 55 grados C. y prosiguiendo luego la operación como antes después de esta sulfonación parcial.

EJEMPLO V

15 Se ha preparado el catalizador de orientación a partir de 700 g. de tolueno vertiendo 1.200 g. de ácido sulfúrico a 94 % y agitando violentamente la mezcla mantenida a 45 grados C. Después de refrigeración a 35 grados C. y decantación, se han aislado 1.626 g. de capa sulfónica, a los cuales se han añadido 500 g. de ácido sulfúrico a 94 %. Se han introducido 350 g. de esta mezcla en el caldo que contiene el catalizador de cloración y ya en curso de cloración. Después de agitación de las dos fases que permite obtener el contacto íntimo deseado entre ellas, y refrigeración del conjunto a 20 grados C., la operación ha sido continuada como en el ejemplo I y se ha obtenido un caldo que contiene:

20

25	-Monoclorobenceno	7,8 %
	-Diclorobencenos	93,2 %
	-Proporción de paradiclorobenceno en la fracción diclorobencenos	83 %

EJEMPLO VI

30 Se ha utilizado  $SbCl_5 + SCl_2$  como catalizador de cloración. A este efecto, en 2 kgs. de benceno seco se han disuelto 5 g. de

250126



SbCl<sub>3</sub> y 5 cm<sup>3</sup>. de bichloruro de azufre. Después de la puesta en marcha de la reacción de cloración se han vertido 350 g. de ácido benzenosulfónico, de idéntica composición que la definida en el ejemplo I y se ha proseguido la operación como se indica en este ejemplo. Se ha obtenido un caldo bruto que contiene:

-Monoclorobenceno	5,5 %
-Diclorobencenos	94,3 %
-Triclorobencenos	0,2 %

En la fracción diclorobencenos, la proporción de peradichlorobenceno era igual a 85 %.

#### EJEMPLO VII

En este ejemplo, se ha introducido el azufre en forma de solución en el sulfuro de carbono.

En 2 kgs. de benceno seco se han disuelto 5 g. de SbCl<sub>3</sub> y colado 5 cm<sup>3</sup>. de una solución saturada tibia (a 40 grados C.) de azufre en el sulfuro de carbono. Después de la iniciación de la reacción de cloración, se han vertido 350 g. de ácido benzenosulfónico de idéntica composición que la definida más arriba y se ha proseguido la operación como se define en el ejemplo I.

En la fracción diclorobencenos la proporción de paradichlorobenceno era igual a 84,5 %.

#### EJEMPLO VIII

Se ha preparado el catalizador de orientación a partir de un ácido que contiene 60 % de ácido sulfúrico, 37 % de ácido paraclorobenceno sulfónico y 3 % de agua, diluido con 5 por 100 de hielo. Se ha vertido en el curso de la cloración 350 g. de este ácido en dos kg. de benceno catalizados por 5 g. de SbCl<sub>3</sub> y 2 g. de azufre. La composición del caldo al final de cloración era la siguiente:

250126



+monoclorobenceno	10%
-diclorobencenos	90%
-proporción de paradiclorobenceno en la fracción di-	82%

5

EJEMPLO IX

En 2,2 kgs. de benceno seco catalizados por 6 g. de  $SbCl_3$  y 2,5 g. de azufre, se ha inyectado una mezcla con 50 % de cloro y 50 % de nitrógeno en volumen. Después de iniciada la reacción de cloración, se han vertido en esta mezcla 350 g. de ácido benceno sulfónico bruto preparado del mismo modo que en el ejemplo I.

10

La composición del caldo al final de cloración era la siguiente:

-monoclorobenceno	7,0 %
-diclorobencenos	93,0 %

15

En la fracción di, la proporción de paradiclorobenceno era igual a 83 %.

EJEMPLO X

En 2,2 kgs. de benceno seco catalizados por 6 g. de  $SbCl_3$  y 2,5 gr. de azufre, se ha inyectado una mezcla con 50 % de cloro y 50 % de HCl en volumen. Después de la iniciación de la reacción de cloración, se han vertido 350 g. de ácido bencenosulfónico y proseguido la operación como en el ejemplo I.

20

En la fracción diclorobencenos, la proporción de paradiclorobenceno era igual a 84,5 %.

25

EJEMPLO XI

En 2,1 kg. de benceno seco, se han disuelto 5 g. de tricloruro de antimonio y 3 g. de azufre. Después de haber inyectado 180 g. de cloro en el espacio de 45 minutos, se han vertido 350 g.

30

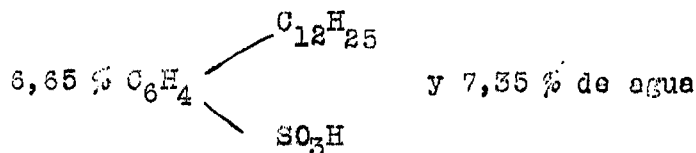
250126



de una mezcla de ácidos benceno y dodecibenceno sulfónicos.

Para conseguir la fase orientadora se ha sulfonado, por una parte, benceno ( a este efecto 1.200 g. de ácidos sulfúrico 95 % han sido vertidos en 700 g. de benceno; se ha agitado durante 1 h. 30 a 60 grados C. y luego se ha dejado decantar). Por otra parte, se ha sulfonado dodecibenceno comunmente denominado alcoholato, materia prima de los detergentes alcoholaril sulfonatos; a este efecto, se han vertido 500 g. de ácido sulfúrico 95 % en 100 g. de alcoholato y agitado durante 1 h. 30 a 60 grados C.

Se han mezclado luego 1.400 g. de ácido benceno sulfónico bruto y 600 g. de ácido dodecibenceno sulfónico bruto (no decantado); se ha obtenido así un líquido que contiene 60,8 % de  $SO_4H^2$ , 25,2 % de  $C_6 H_5SO_3H$



Después de haber vertido 350 g. de esta mezcla en el benceno a clorar, se ha llevado el gasto de cloro a 355 g/h. y regulado la refrigeración del caldo a 20 grados C.

Prosiguiendo el final de la operación como en el ejemplo I, se ha obtenido un caldo de cloración que contiene:

- monoclorobenceno 12,8 %
- diclorobencenos 87,2 %

La proporción de paradiclorobenceno en la fracción di era igual a 86,5 %.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 3 de julio de 1958, bajo el núm.769.392, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

250126



- NOTA -

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

5           1.<sup>a</sup>.- Procedimiento de obtención, por catálisis, de derivados clorados aromáticos, en los cuales un átomo de cloro sustituido en un átomo de hidrógeno está en posición para con relación a un átomo radical lineal o cíclico o grupo funcional igualmente sustituidos, caracterizado porque se pone el compuesto a  
10           clorar que contiene en estado disuelto un catalizador de cloración, en contacto íntimo con un catalizador de orientación que puede constituir una fase separada y porque después de haber alcanzado el grado deseado de cloración se separa la masa en dos  
15           fases líquidas y se trata el caldo de la manera conocida de separación y depuración de sus constituyentes.

          2.<sup>a</sup>.- Procedimiento según el punto 1.<sup>a</sup>, caracterizado porque se utilizan las cantidades habituales de catalizadores de cloración conocidos, tales como los cloruros metálicos o metaloidicos usuales, los sulfuros metálicos o metaloidicos, el azufre añadido  
20           o unido o los cloruros, y los cloro-sulfuros.

          3.<sup>a</sup>.- Procedimiento según los puntos 1 ó 2, caracterizado porque se utilizan como catalizadores de cloración, el sulfuro de antimonio, el cloruro de antimonio, y los cloro-sulfuros de antimonio, en cantidad suficiente para obtener una reacción absolutamente total del cloro sobre el caldo a clorar.  
25

          4.<sup>a</sup>.- Procedimiento según por lo menos uno de los puntos anteriores, caracterizado porque una parte por lo menos del catalizador de cloración es disuelto en el caldo a clorar.

          5.<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de orientación  
30

250126



constituye una fase líquida distinta de la fase constituida por el derivado a clorar.

5 6<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de orientación está contenido en una fase líquida distinta de la constituida por el derivado a clorar.

10 7<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador de orientación que constituye una fase separada o contenido en una fase separada, presenta una solubilidad limitada en el caldo a clorar.

8<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque se asegura por agitación el contacto íntimo entre las fases de derivado a clorar y de catalizador de orientación.

15 9<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque como catalizadores de orientación se utilizan mezclas de ácido sulfúrico y de ácidos sulfónicos poco hidratados, o el ácido fosfórico.

20 10<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque como ácido sulfónico se utiliza el ácido benceno-sulfónico o ácidos benceno-sulfónicos sustituidos, tales como por ejemplo los ácidos orto- y para-tolueno sulfónico, el ácido para-cloro-benceno sulfónico, el ácido dodecilo-benceno-sulfónico, o las mezclas de estos diversos ácidos.

25 11<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque como catalizador de orientación se utiliza una mezcla que contiene de 30 a 40% de ácido benceno sulfónico, de 50 a 60 % de ácido sulfúrico, y de 5 a 15% de agua.

30 12<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque como catalizador de orientación

250126



se utiliza una mezcla que contiene de 10 a 50% de uno o varios ácidos tolueno sulfónico, de 40 a 70% de ácido sulfúrico y de 5 a 15% de agua.

5 13<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque como catalizador de orientación se utiliza una mezcla que contiene de 10 a 50% de uno o varios ácidos tolueno sulfónicos, de 20 a 40% de ácido para-cloro-benceno sulfónico, de 50 a 75% de ácido sulfúrico y de 5 a 10% de agua.

10 14<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque como catalizador de orientación se utiliza una mezcla que contiene de 10 a 50% de uno o varios ácidos tolueno sulfónicos, de 15 a 5% de ácido dodecil-benceno-sulfónico, de 15 a 40% de ácido benceno-sulfónico, de 40 a 70% de ácido sulfúrico y de 5 a 10% de agua.

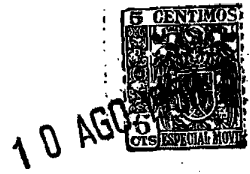
15 15<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque la proporción de la fase que contiene el catalizador de orientación con relación al caldo es a lo sumo igual al 40% en peso, de preferencia comprendida entre el 3 y el 30%.

20 16<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque para la cloración del benceno se utiliza el catalizador de cloración en proporción comprendida para el  $Sb_2S_3$  entre 0,1 y 0,3%, para el  $FeCl_3$  entre 0,05 y 0,5%, en el caso de mezcla de S y de  $SbCl_3$  entre 0,1 y 1% de  $SbCl_3$  y 25 0,1 a 0,5% de S con relación al caldo a clorar.

17<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque para la cloración del benceno se mantiene la temperatura entre 15 y 60°C aproximadamente.

30 18<sup>a</sup>.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque para la cloración del benceno

250126



se lleva a cabo la cloración a 15-20° C hasta el momento en que el perediclorobenceno puede comenzar a cristalizar y luego se eleva la temperatura hasta 60° C.

5 19°.- Procedimiento según uno por lo menos de plos puntos anteriores, caracterizado porque para la cloración del benceno se introduce la mayor parte del cloro a grandes velocidades, del orden de 200 g/hora por kg. de caldo a clorar.

10 20°.- Procedimiento según uno por lo menos de los puntos anteriores, caracterizado porque la fase orientadora, vuelta a completar eventualmente a la composición apropiada, se utiliza de nuevo para una nueva cloración.

21°.- Un procedimiento de obtención por catálisis, de derivados clorados aromáticos.

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

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 AGO. 1959

P. A.  
Alberto de Eizabuyá  
Por Poder.