

PATENTE DE INTRODUCCION

I.C.I. Case G.16827A



289222

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la cloración de parafinas"

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

Este invento se refiere a un procedimiento
para la fabricación de parafinas cloradas, dotadas de
estabilidad y resistencia mejoradas para la decolora-
ción.

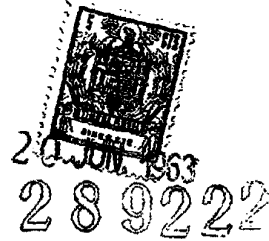
5. Los productos de reacción de parafinas eleva-



20

289222

- das y cloro, se utilizan para una serie de objetos, por ejemplo para comunicar características de incombustibilidad a los tejidos y a otros materiales combustibles, como plastificantes y como aditivos para aceites y pinturas.
5. Las parafinas que se utilizan para la obtención de productos clorados, son sólidas o líquidas y corrientemente, se obtienen del petróleo bruto, tal como se encuentran corrientemente, las parafinas elevadas están constituidas por una mezcla de sustancias de cadenas
10. de carbono de una longitud muy variable. En estas mezclas, pueden estar presentes parafinas de cadena lineal, cadena ramificada y cíclicas, así como pequeñas cantidades de otras sustancias por ejemplo hidrocarburos no-saturados. Un inconveniente de la parafinas cloradas obtenidas de acuerdo con procedimiento anteriormente conocidos, es que aunque son relativamente económicas en cuanto a su producción, si se comparan con otros materiales que pueden usarse para los mismos fines,
15. tienden a ser o a convertirse fácilmente en decoloradas y a desarrollar impurezas acídicas especialmente cuando se acometen a temperaturas elevadas. Otro inconveniente es que las características de las mezclas iniciales de parafina, varían en alto grado de acuerdo con el origen del petróleo bruto, y la naturaleza del procedimiento de refinación a que se ha sometido. Consiguientemente,
20. la estabilidad de los productos clorados que se han obtenido partiendo de estas mezclas, varía también y a menudo es imprevisible. Estos inconvenientes tienen como resultado el tender a impedir una explotación más
25. amplia de las parafinas cloradas. Se ha descubierto,
- 30.



5. sin embargo, que si se clora una mezcla de parafinas en condiciones estrechamente controladas, y luego se elimina todo resto ácido, por completo, o por lo menos se reduce a un nivel muy reducido, las parafinas cloradas susceptibles de obtenerse tienen una coloración muy reducida o son incoloras y muestran una estabilidad sorprendente y una resistencia muy notable a la decoloración.

10. De acuerdo con este invento, se obtiene un procedimiento para la fabricación de parafinas cloradas, susceptibles de resistir el desarrollo de la decoloración y de impurezas de naturaleza ácida, que comprende el tratar un hidrocarburo parafínico de cadena de una longitud

15. de 6 a 30 átomos de carbono, o una mezcla de hidrocarburo de esta naturaleza, con cloro, a una temperatura inferior a 115°C, hasta obtenerse un producto que contenga de 30 a 80% en peso de cloro combinado, y el tratar después el producto de la reacción para reducir las impurezas acídicas a un nivel que no exceda de 0,01% en peso (calculado al estado de HCl) del producto de reacción.

20. Las parafinas adecuadas, pueden ser sustancias independientes. Sin embargo, en general, comprenderán mezclas y contendrán a la vez, aceites y ceras y, con preferencia, las obtenidas de varios crudos de petróleo

25. básicos, parafínicos o mezclados, por métodos convencionales de refinación, utilizados en la producción de ceras y aceites de lubricación refinados como productos de partida. Otras parafinas susceptibles de utilizarse, comprenden residuos líquidos de elevado punto de ebullición, obtenidos en instalaciones que aplican el llamado

30.



289222

- procedimiento Fischer Tropsch. En general, son adecuadas las parafinas que contienen de 6 a 30 átomos de carbono, aunque se prefieren las que contienen de 12 a 24 átomos de carbono. Las mezclas de parafinas de cadena ramificadas y lineales son de usso posible, aunque se han obtenido resultados especialmente buenos empleando parafinas constituidas total o casi totalmente por parafinas de cadenas lineales. Estas pueden obtenerse por técnicas de refinación convencionales. Pueden desde luego separarse de las mezclas corrientes de parafinas, por distintas técnicas químicas o físico-químicas, por ejemplo por medio de un material absorbente del tipo denominado tamiz molecular. Cuando una mezcla de parafinas de cadena recta y ramificada se hace pasar a través de una columna de esta naturaleza, las parafinas de cadena lineal se absorben preferencialmente y pueden a continuación someterse a la elución y separarse por tanto de las parafinas de cadena ramificada. Las parafinas de cadena lineal, independientes o en forma de mezclas, pueden sintetizarse también por técnicas convencionales, aunque el coste del empleo de materiales obtenidos por estos métodos es corrientemente demasiado elevado para la producción en gran escala.
- La cloración puede realizarse haciendo pasar el gas por el interior del hidrocarburo parafínico calentado, en presencia o en ausencia de un disolvente. En muchos casos, si ha de obtenerse un producto clorado que tenga más del 60% aproximadamente en peso de cloro, la reacción se lleva a cabo más fácilmente en presencia de un disolvente inerte apropiado, tal como por ejemplo
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



289222

- tetracloruro de carbono. La reacción va acompañada por el desarrollo de calor, y es importante, si han de prepararse grandes cantidades de parafina clorada, la adopción de medidas apropiadas para enfriar la mezcla de reacción, toda vez que se ha observado que si la temperatura se deja que rebase los 115°C , el producto de reacción puede decolorarse, y ser inestable aunque se eliminen por tratamiento ulterior, prácticamente todas las impurezas acídicas. Resulta especialmente importante controlar la temperatura durante las primeras etapas de la cloración, y se prefiere mantener una temperatura inferior a 90°C , hasta haberse conseguido la tercera parte de un grado deseado de cloración. El grado hasta que se lleva a cabo la cloración, dependerá de la naturaleza del hidrocarburo parafínico empleado, y de los fines para que se precisa la parafina clorada. Se ha comprobado, sin embargo, que los productos obtenidos de acuerdo con este invento y que contienen de 30 a 80% en peso de cloro combinado, son casi incoloros y tienen un grado elevado de estabilidad. Para conseguir que la reacción continúe hasta el nivel deseado, puede determinarse de cuando en cuando la densidad de la mezcla de reacción, durante la cloración, ya que la densidad del producto aumenta proporcionalmente de acuerdo con la cantidad de cloro que se combina con la parafina. Un método distinto, que a veces es más conveniente, en especial cuando han de prepararse pequeñas cantidades de parafina clorada, consiste en pesar periódicamente el recipiente de reacción y en cerrar el suministro de cloro en cuanto se ha realizado el aumento deseado de peso.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



289222

- La cloración puede aplicarse en cualquier recipiente de material inerte, por ejemplo recipientes de vidrio o de acero dulce revestido con plomo, ambos muy adecuados. Cualquiera que sea la forma del recipiente usado, ha de disponerse una agitación eficiente para impedir la concentración local excesiva de cloro en la mezcla de reacción, o el recalentamiento local que puede presentarse, ya que cualquiera de estas condiciones tiende a dar lugar a la formación de productos de calidad inferior.
- 5.
- 10.
- La estabilidad del producto resultante, depende no solamente del cuidado con que se realiza la cloración, sino también de la intensidad con que se realice la eliminación de todo cloruro de hidrógeno o cualesquiera otras impurezas acídicas.
- 15.
- El método más conveniente de purificación, cuando han de manejarse cantidades elevadas de material, es hacer pasar una corriente de aire a gas inerte, secos, a través del producto de reacción, hasta que la concentración de ácido se haya reducido a su nivel deseado. Con preferencia, el procedimiento se aplica a temperaturas no superiores a 90°C y por tanto, si la cloración se ha realizado a temperatura superior, puede ser necesaria una refrigeración del producto de reacción antes de admitir el aire. En ciertos casos, el proceso de purificación puede suplementarse por la adición de determinadas sustancias, por ejemplo aceites vegetales epoxidizados, y éteres de glicidilo, que tienen el efecto de reaccionar con las últimas trazas de ácido. Por estos medios, pueden conseguirse niveles muy bajos de
- 20.
- 25.
- 30.



289222

- acidez residual, tan reducidos como menos de 0,002% en peso (calculado de forma de HCl). Cualquiera que fuere el método de purificación utilizado, la cantidad de acidez residual no ha de exceder de 0,01% en peso (calculado al estado de HCl) de la parafinas cloradas.
- 5.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

- Se calentaron a 95°C en un frasco de un litro, con un agitador discoidal en forma de álabe, tubo de entrada, termómetro y condensador de reflujo, 300 g de una cera constituida predominantemente por parafinas, obtenida de un petróleo bruto y que contenía cadenas de una longitud de 22 a 26 átomos de carbono. La calefacción se realizó depositando el frasco en un baño de aceite.
- 10.
- 15.
- A continuación se hizo barbotar cloro a través de la cera fundida, cuidando de que el agitador funcionara eficientemente, y de que la temperatura no excediera de 115°C. El procedimiento se continuó hasta que el contenido del frasco había aumentado de peso en un 40% a causa de la combinación con el cloro.
- 20.

- Quando el aumento de peso deseado se hubo conseguido, la mezcla de reacción se enfrió a 85°C después de lo cual se hizo barbotar una enérgica corriente de aire seco a través del líquido, hasta que la cantidad de ácido residual se redujo a menos de 0,01%. El paso de aire se prolongó durante un período de 90 minutos, y el ácido se determinó valorando una parte del producto de reacción, enfriado a la temperatura ambiente, con solución normal de sosa cáustica, utilizando fenolftaleína
- 25.
- 30.



289222

como indicador.

El producto era un líquido casi incoloro.

La estabilidad del producto se midió convenientemente por el ensayo siguiente en el que una mezcla de

5. dicho producto se calentó y luego se determinó la cantidad de acidez que se había desarrollado.

Se colocaron 25 g del producto en un tubo de vidrio de 25,4 mm de diámetro interior sumergido en una capa de 279,39 mm, de un baño de aceite mantenido a 175°C.

10. El tubo tenía conductos de entrada y salida de gas; el primero se prolongaba por debajo de la superficie del producto clorado, hasta 6,35 mm del fondo. Se insufló una corriente de nitrógeno seco a través de la muestra y todo el cloruro de hidrógeno desprendido se recogió en

15. una botella de absorción que contenía agua destilada neutralizada. La cantidad de cloruro de hidrógeno desprendido se determinó a intervalos horarios, durante 4 horas, por valoración con solución N/10 de hidróxido sódico, usando rojo de metilo como indicador.

20. La estabilidad para el calor, de la parafina clorada, se expresó como gramos de HCl desprendidos por 100 g de parafina clorada.

Se comprobó que aun cuando la parafina clorada producto contenía 40% en peso de cloro, solo se habían

25. desprendido 0,18 g de HCl/100 g de productos, al cabo de una hora, y solamente 0,30 g de HCl/100 g de producto se habían desprendido después de 4 horas en el ensayo anterior.

For vía de comparación, cuando un ensayo análogo

30. se realizó con un producto de parafina clorada obtenido



289222

por un método convencional (sin control de temperatura durante el proceso), se desprendió apreciablemente más ácido clorhídrico, a saber 0,8 g de HCl/100 g de producto después de una hora, y 1,20 g de HCl/100 g de producto al cabo de 4 horas.

5.

La estabilidad con respecto a la decoloración de la parafina clorada producto, se midió como sigue. Se colocaron 30 g del producto en un tubo de vidrio de 25,4 mm de diámetro sumergido en un baño de aceite conser-

10.

vado a 140°C. El grado de color desarrollado, se midió en un colorímetro, en condiciones normales a intervalos regulares. La "estabilidad de color" se expresó como tiempo de caldeo a 140°C. necesario para obtener un nivel arbitrario de color, equivalente a un color amarillo

15.

ligero. Cuando se aplicaba este ensayo a la parafina clorada producto, obtenida de acuerdo con el procedimiento de este invento, tal como se ha descrito en la parte anterior de este ejemplo, la "estabilidad de color" fué de 100 minutos.

20.

Por vía de comparación, cuando el ensayo de la "estabilidad de color" se aplicaba a una parafina clorada obtenida por un método convencional, la "estabilidad de color" era de 20 minutos solamente.

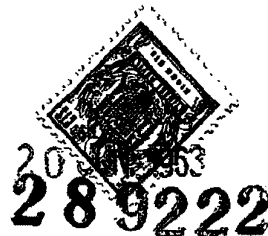
Ejemplo 2

25.

Una serie de ceras y parafinas líquidas obtenidas de un petróleo como origen, se cloraron utilizando el método descrito en el ejemplo 1. Los productos resultantes se trataron luego utilizando los métodos a continuación descritos, Se observará de los resultados que fi-

30.

guran a continuación, que en cada caso se obtuvieron pro-



ductos que desarrollaban algo de acidez en el ensayo a 175°, y acusaban buena "estabilidad de color" en el ensayo a 140°C.

nº de átomos de C en la parafina	Punto de fusión.	Punto de ebullición. °C.	Cloro en el producto, % en peso.	"Estabilidad de color" a 140°C, minutos.	Gramos de HCl desprendidos por 100 g de producto, después de una hora a 175°C
7 - 10	-	116-148	70.3	100	0.13
9 - 15	-	137-240	70.0	150	0.10
12 - 18	-	164-300	50.2	110	0.12
19 - 21	-	330-350	46.3	90	0.11
20 - 28	38-60	-	40.0	110	0.15

Ejemplo 3

5. Un residuo líquido obtenido de la operación de un procedimiento Fischer-Tropsch y que contenía de 11 a 14 átomos de carbono se cloró de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1, hasta que el producto resultante tuvo 51% en peso de cloror. El producto resultante se purificó a continuación para reducir el contenido ácido a menos de 0,01% en peso y luego se ensayó de acuerdo con los métodos antes descritos. En el ensayo a 175°C, solo se desprendieron 0,17 g de HCl/100 g de producto en una hora. En el ensayo de "estabilidad de color" a 140°C, la estabilidad de color fué de 70 minutos.

N O T A

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



289222

hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por

5. lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años en España; "PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DE PARAFINAS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para cloración de parafinas, caracterizado por comprender el tratar un hidrocarburo parafínico con cadenas de longitud de 6 a 30 átomos de carbono, o una mezcla de dichos hidrocarburos, con cloro a una temperatura inferior a 115°C, hasta obtenerse un producto que contenga de 30 a 80% en peso de cloro combinado, y el tratar luego el producto de reacción para reducir las impurezas acídicas, calculadas en forma de HCl, 15. a un nivel que no exceda de 0,01% en peso del producto de reacción.

20. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura se mantiene inferior a 90°C, hasta haberse obtenido 1/3 del grado de cloración deseado.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la longitud de las cadenas de los hidrocarburos parafínicos es de 12 a 24 átomos de carbono.

25. 4ª.- Procedimiento para cloración de parafinas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

20 JUN. 1963

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

I. GOMEZ ACEBO Y MODET