

25 OCT. 1963



P.- 25.169

P- 4338-N.

290823

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 13 de agosto de 1963, con el núm. 290.823

en

E S P A Ñ A

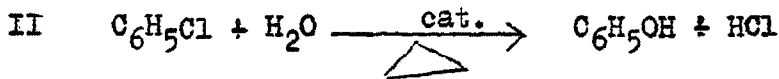
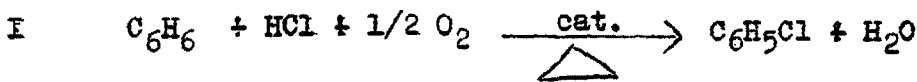
por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., - Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MONOCLOROBENCENO"

Este invento se refiere a la producción de monoclorobenceno. Más particularmente, el invento se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de monoclorobenceno.

En el procedimiento Raschig para la producción de fenol, el benceno se clora a presión atmosférica mediante cloruro de hidrógeno en presencia de aire, hidrolizándose en vapor de agua el monoclorobenceno resultante a la presión atmosférica, para dar el fenol. El cloruro de hidrógeno desprendido en la reacción de hidrólisis se recupera y se devuelve al sistema. La reacción general es como sigue:



5 El presente invento se refiere a la reacción I.

El cloruro de hidrógeno per se no clora el benceno. Sin embargo, por el procedimiento de Deacon, el cloruro de hidrógeno puede oxidarse a cloro y agua a temperaturas por encima de 400°C, y en presencia de cloruro de cobre.

10 Empleando un catalizador que promueva la cloración bence-
noide, por ejemplo, un óxido de metal polivalente tal como óxido
de hierro, cobre o de aluminio o una mezcla de los mismos, como
catalizador, puede inhibirse sustancialmente la formación de clo-
ro libre y efectuarse la cloración del benceno a bajas tempera-
15 turas, por ejemplo, 220 a 300°C. A estas temperaturas se reduce
al mínimo la oxidación indeseable de benceno.

El problema de una excesiva oxidación del benceno pro-
ducida por temperaturas de zonas de reacción demasiado elevadas
se complica por el hecho de que la reacción de cloración es exo-
20 térmica. La modificación de las técnicas de los procedimientos -
para crear condiciones de reacción que conduzcan a una producción
de calor mayor, como resultado del deseo de evitar problemas de -
calor en la zona de reacción, han sido, hasta ahora, eludidos. -
Esta excusa estaba basada en una creencia de que tal modificación
25 reduciría el rendimiento debido al incremento de oxidación del -
benceno.

Un objeto del presente invento, es proporcionar un -
procedimiento mejorado para la producción de monoclorobenceno.

30 Otro objeto, es proporcionar un procedimiento para la



producción de monoclorobenceno con cantidades muy reducidas de catalizador.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que pueden -
obtenerse rendimientos altamente incrementados de monocloroben-
ceno, empleando cantidades muy reducidas de catalizador sin un
indebido aumento en la oxidación del benceno o de subproductos
de policlorobenceno, poniendo en contacto benceno y cloruro de
hidrógeno, en estado de vapor, en presencia de oxígeno con un
catalizador de óxido metálico polivalente a una presión de, -
por lo menos, 1,5 atmósferas.

El procedimiento del presente invento emplea como -
novedad presiones de, desde 1,5 a 10 atmósferas y superiores -
hasta 25 atmósferas de presión y más, en la zona de reacción -
o de conversión obteniendo los sorprendentes resultados ante -
riormente indicados. Se ha encontrado, por ejemplo, que una -
presión de dos atmósferas, es decir, una presión aproximadamen-
te doble de la presión anteriormente empleada, duplica el ren-
dimiento de monoclorobenceno. A cinco atmósferas de presión, -
únicamente es necesario la quinta parte del catalizador usual,
para obtener el mismo rendimiento de monoclorobenceno. Un in-
cremento de presión adicional aumenta el rendimiento aún más.
La presión puede obtenerse trabajando con presiones de alimen-
tación positivas contra una válvula de estrangulamiento en el
lado de salida del convertidor. Puede emplearse igualmente cual-
quiera otro medio de producción de presión dentro de la zona de
reacción. Como es necesario que la reacción se efectúe entre -
reaccionantes en fase de vapor, la presión máxima empleada se-
rá aquella a la cual uno de los reaccionantes se condense a -
las temperaturas de trabajo.

Las temperaturas a las cuales se realiza la reac -

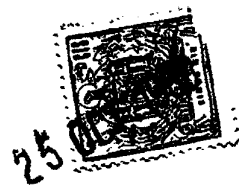


ción pueden situarse dentro de los valores de, aproximada -
mente, 220°C. a, aproximadamente, 300°C, y, preferiblemente,
dentro del intervalo de 220°C, a 240°C.

Las proporciones de reaccionantes no son muy críti-
cas, siendo apropiadas relaciones molares de benceno a clo-
ruro de hidrógeno de, aproximadamente, 5 a 15 a 1, preferi-
blemente de 10 a 1. La proporción de oxígeno empleado, ge-
neralmente introducido como aire, no precisa ser estequiomé-
trica, siendo deseable un ligero exceso por encima de las -
proporciones estequiométricas, por ejemplo, un 15%, en peso,
en exceso.

Los catalizadores empleados en el procedimiento del
presente invento son catalizadores que promueven la clora -
ción de hidrocarburos bencenoides, es decir, los cataliza -
dores del procedimiento Raschig convencional. Los cataliza -
dores típicos comprenden óxidos de metales polivalentes, -
particularmente óxidos de los metales de los Grupos VIII, I
B y BII A de la Tabla Periódica de los Elementos de Deming,
Handbook of Chemistry and Physics, 30th. Ed., pág. 312., es-
pecialmente óxidos de hierro, en particular Fe_2O_3 ; óxidos de
aluminio, en particular Al_2O_3 ; y óxidos de cobre, en particu-
lar CuO . Un catalizador especialmente deseado es una mezcla
porosa granular de Al_2O_3 y CuO conteniendo aproximadamente 7
a 10% de Cu en peso.

El presente procedimiento se realiza generalmente -
precalentando el benceno y el cloruro de hidrógeno y pasándo-
los bajo una ligera presión positiva dentro de una zona de -
mezclado/vaporización en la que se calientan hasta la tempe-
ratura de vaporización y desde la cual se pasan por conduc -
ciones calentadas hasta una zona de reacción, generalmente -



un tubo esencialmente cilíndrico o una pluralidad o haz de
tales tubos rellenos con el catalizador, de forma que se -
asegure un buen contacto entre los reaccionantes y el cata-
lizador, debiéndose proveer la eliminación del calor de -
reacción de los tubos de reacción, mediante un medio inter-
cambiador tal como Dowtherm (óxido de difenilo) en contacto
con las partes exteriores de los tubos de reacción. El -
efluente de los tubos de reacción se pasa a través de una
válvula ajustada con el fin de producir la presión deseada -
dentro de los tubos, almacenándose después o transformándose
posteriormente con el fin de dar, por ejemplo, fenol por -
hidrólisis.

El invento se ilustra por los siguientes Ejemplos, en
los cuales todas las partes y porcentajes están dados en pe-
so, a menos que se indique lo contrario.

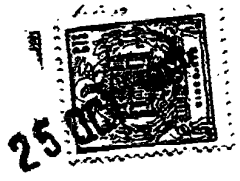
EJEMPLO I

Se hizo pasar, bajo una presión continua de 1,6 at-
mósferas, dentro de un vaporizador/mezclador de tubos de ace-
ro de 5,08 centímetros por 91,44 centímetros vitrificados, -
rellenos con anillos de porcelana sin vitrificar de 1,27 cen-
tímetros de diámetro, por hora:

873 gramos de benceno	(11,20 moles)
246 gramos de ácido clorhídrico acuoso - al 17%	(11,64 moles)
59 dm ³ . de aire	(3,64 moles)
<hr/>	
Total moles	26,48 -

El efluente del vaporizador/mezclador se pasó a
un convertidor que comprendía un tubo de acero al carbono de

290823



3,81 centímetros de diámetro y 271,78 centímetros de longitud y contenía 1 litro (988 gramos) de gránulos de catalizador, una mezcla de Al_2O_3 y CuO conteniendo 7-10 % de Cu .

Moles de reaccionante/kilogramos de catalizador/hora = velocidad espacial
 $26,48/0,988/1 = 26,8$

La temperatura a la mitad del recorrido a través del convertidor fué de $240^{\circ}C$. La caída de presión durante el paso a través del convertidor fué de $0,00703 \text{ kg/cm}^2$.

(1,659 kgr/cm². contra 1,652 kgs/cm²).

Se condensó el efluente del convertidor, recogiendo el condensado. La fase acuosa inferior, que pesaba 199 gramos, se tituló con hidróxido sódico con el fin de determinar la conversión de ácido clorhídrico. El porcentaje de conversión fué de 91,1%. La capa orgánica superior, que pesaba 873 gramos, se ensayó para determinar su contenido en monoclorobenceno mediante cromatografía gaseosa.

El rendimiento fué de 101,0 gramos de monoclorobenceno por litro de catalizador /hora.

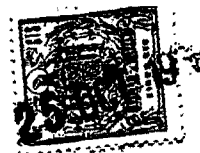
EJEMPLO II

Se cargó el aparato del Ejemplo I a una presión de 1,9 atmósferas, con los siguientes materiales, por hora:

	1.083 gramos de benceno	(13,9 moles)
25	288 granos de ácido clorhídrico acuoso al 17%	(13,6 moles)
	96,94 dcm ³ . de aire	(4,33 moles)
	<hr/>	
	Total moles	31,83 -

La velocidad espacial, calculada como en el Ejemplo I, fué igual a 32,2.

290823



La temperatura en la mitad del recorrido a través del -
 convertidor fué de 240°C. La caída de presión durante el paso
 por el convertidor fué de 0,049 kg./cm², (1,953 kgs/cm². con-
 tra 1,904 kgs./cm²).

5 Se condensó el efluente del convertidor, reuniéndose
 el condensado. La fase acuosa inferior, que pesó 240 gramos,
 se valoró con hidróxido sódico con el fin de determinar la -
 conversión de ácido clorhídrico. El porcentaje de conversión
 fué de 92,6 %. La capa orgánica superior, que pesó 1.096 gra-
 10 mos, se ensayó para determinar su contenido en monocloroben-
 ceno mediante cromatografía gaseosa. El rendimiento de mono-
 clorobenceno fué de 128,2 gramos por hora por litro de cata-
 lizador.

CONTROL

15 Se emplearon el equipo y los procedimientos de -
 los Ejemplos I y II, excepto que,

la presión fué igual a 0,0 de presión manométrica.

La alimentación al vaporizador/mezclador fué, por
 hora, de:

20	565 gramos de benceno	(7,23 moles)
	160 gramos de ácido clorhídrico acuoso al 17%.	(7,58 moles)
	50,97 dcm ³ . de aire	(2,28 moles)
	Total moles	17,1

25 La velocidad espacial, calculada como en el Ejem-
 plo I, fué igual a 17,3.

La temperatura en la mitad del recorrido a través
 del convertidor fué de 240°C. La presión a la entrada del con-
 vertidor fué de 0,0140 kg/cm². La presión a la salida fué de -
 30 0,0 kg/cm².



Se condensó el efluente del convertidor, recogién-
do el condensado. La fase acuosa inferior, que pesó 142 gramos,
se valoró con hidróxido sódico con el fin de determinar la -
conversión de ácido clorhídrico. El porcentaje de conversión
fué de 87,7 %. La fase orgánica superior pesó 573 gramos. Se
determinó su contenido en monoclorobenceno mediante cromato-
grafía gaseosa. El rendimiento en monoclorobenceno fué de -
63,5 gramos por hora por litro de catalizador.

Los datos sobresalientes de los Ejemplos I y II y del
Control, se dan en la Tabla I.

TABLA I.

<u>Alimentación</u>	<u>Ejemplo I</u>	<u>Ejemplo II</u>	<u>Control</u>
Catalizador en el con- vertidor, litros	1,0	1,0	1,0
Benceno, gr/hr. (moles)	373 (11.2)	1083(13.9)	565 (7.23)
HCl, 17% gr./hr. (moles)	246 (11.64)	288(13.6)	160 (7.58)
Aire, dm ³ . (moles)	81 (3.64)	96,94(4.33)	50,97 (2.28)
(Total Moles)	(26.48)	(31.83)	(17.1)
Velocidad espacial.	26.8	32.2	17,3
Relación molar, Bence- no/HCl.	9,78/1	11.32/1	9,67/1
<u>Presión</u> , atm.	1,6 (1,65)	1,9 (1,95)	1 (1,02)
<u>Temperatura</u> , °C.	240	240	240
<u>Producto.</u>			
Capa orgánica, gr/hr.	873	1096	572
Monoclorobenceno, gr/hr.	101.0	128.2	63.5
Conversión de benceno %	9.5	9.1	9.1
Capa acuosa, gr/hr.	199	240	142
Conversión de HCl, %.	91.1	92,6	87,7
Diclorobenceno, gr/hr.	4,4	5,0	2,3



Rendimiento

Gramos de monoclorobenceno
por litro de catalizador -
por hora.

101.0 128.2 63.5

Ejemplo III.

El aparato del Ejemplo I se cargó, a una presión de 5 atmósferas, por hora con los siguientes productos:

1083 gramos de benceno	(13,0 moles)
288 gramos de ácido clorhídrico acuoso al 17%	(13,6 moles)
96,9 dm3. de aire	(4,33 moles)
<u>Total moles</u>	<u>31,83</u>

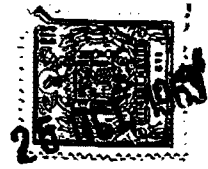
La velocidad espacial, calculada como en el Ejemplo I, es igual a 32,2.

La temperatura en la mitad del recorrido a través del convertidor fué de 240°C. La caída de presión durante el paso por el convertidor fué de 0,035 kg/cm2. (5,145 kgr/cm2. contra 5,110 kgr/cm2.)

El efluente del convertidor se condensó, recogiendo-se el condensado. La fase acuosa inferior se separó y valoró. El porcentaje de ácido clorhídrico convertido fué superior al 90%. En la capa orgánica se determinó el monoclorobenceno mediante cromatografía gaseosa. El rendimiento en monoclorobenceno fué superior a 330 gramos por hora por litro de catalizadores.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 14 de Agosto de 1.962, bajo el número 216.761, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

290823



N O T A

3 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de -
5 Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento para la preparación de monocloro-
 benceno que comprende el reaccionar conjuntamente cloruro de
 hidrógeno y benceno en forma vaporizada en presencia de un -
 catalizador favorecedor de la cloración de hidrocarburos ben-
 cenoideos y oxígeno a una temperatura elevada y a una presión
 de por lo menos 1,5 atmósferas.

 2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 en que -
 el catalizador favorecedor de la cloración de hidrocarburos -
 bencenoideos es un catalizador de óxido de metal polivalente.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 2 en que -
 el catalizador es un óxido de un metal de uno de los grupos -
 VIII, I B o III A.

 4.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de
20 los puntos 2 a 3 en que el catalizador es una mezcla porosa -
 nodular de Al_2O_3 y CuO que contiene de 7 a 10% de CuO en peso.

 5.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de -
 los puntos precedentes en que la temperatura de reacción es -
 de 220°C a 300°C.

25 6.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 5 en que -
 la temperatura de reacción es de 220°C a 240°C.

 7.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de -
 los puntos precedentes en que la presión de reacción es desde
 1,5 atmósferas hasta una presión máxima a la que por lo menos -
 uno de los reaccionantes se condensa a las temperaturas de -
30 trabajo.

290823



8.- Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes en que la concentración de benceno a cloruro de hidrógeno está en una relación molar comprendida entre 5 a 1 y 15 a 1.

5 9.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 8 en que la concentración de benceno a cloruro de hidrógeno está en una relación molar de 10 a 1.

10.- Un procedimiento para la preparación de monoclorobenceno.

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

25 OCT. 1963

P.A

Roberto de Izaburo
Por Poder

290823