

310307



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

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TETRACLORURO DE CARBONO"

- - - - -

Memoria descriptiva

La cloración del metano es un procedimiento que se practica industrialmente para la fabricación de tetracloruro de carbono. Como es sabido, puede entonces hacerse reaccionar solamente el 50% de la cantidad de cloro reactiva para obtener tetracloruro de carbono, mientras que la otra mitad se obtiene como cloruro de hidrógeno, es decir que, junto a un mol de tetracloruro de carbono, se producen cuatro moles del cloruro de hidrógeno indeseado. Esta desfavorable relación entre la parte de cloro que se combina con el carbono y la parte de cloro que se transforma en cloruro

310307

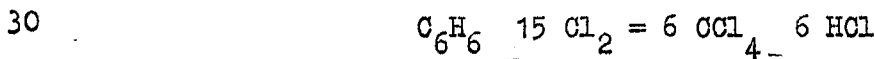


1935

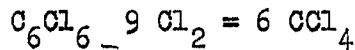
10 de hidrógeno recarga la economía del procedimiento. Y ello tanto
 más cuanto que el cloruro de hidrógeno resultante en los proce-
 sos de cloración ha adquirido una importancia tal que su apro-
 vechamiento industrial presenta grandes dificultades. Se conocen
 además procedimientos para la fabricación de tetracloruro de car-
 15 bono según los cuales hidrocarburos alifáticos saturados o insatu-
 rados, de cadena larga (es decir, pobres en hidrógeno) o sus produc-
 tos de cloración (como el propileno o el cloropropano, por ejemplo)
 se cloran a elevadas temperaturas y, eventualmente, bajo presión,
 escindiendo la cadena hidrocarbonada. Pero entonces pueden originar-
 20 se también productos como, por ejemplo, tetracloroetileno y hexaclo-
 retano, que sólo en una segunda fase de reacción pueden seguirse
 haciendo reaccionar para obtener tetracloruro de carbono.

Se ha descubierto ahora que puede obtenerse ventajosamente
 tetracloruro de carbono por la cloración de hidrocarburos si se
 25 hacen reaccionar con cloro hidrocarburos aromáticos o sus productos
 de cloración a temperaturas de 350 a 600° C en presencia de haloge-
 nuros de metales de los grupos III a VIII y del subgrupo II del
 Sistema Periódico de Mendelejeff.

Si se emplea benceno, la reacción transcurre según la ecuación



y, cuando se emplea hexaclorobenceno, según la ecuación



Como material de partida para el procedimiento son apropiados
 los hidrocarburos aromáticos, por ejemplo benceno, difenilo o naf-
 35 talina y sus productos de adición y de sustitución clorados obte-
 nibles por cloración, por ejemplo, clorobenceno, hexaclorobenceno
 y hexaclorociclohexano.

310307



1965

La reacción del cloro con los productos de partida tiene lugar en presencia de halogenuros anhidros de metales de los grupos
40 III a VIII y del subgrupo II del Sistema Periódico de Mencelejeff. Son apropiados, sobre todo, aquellos halogenuros metálicos de los cuales se sabe que se combinan con cloro elemental para formar compuestos complejos con cloro inducido positivamente, por ejemplo, los catalizadores de Friedel-Crafts como, por ejemplo, $AlCl_3$, $FeCl_3$,
45 $BiCl_3$ y $ZnCl_2$. Además, pueden emplearse cloruros de metales en los cuales la cesión y la absorción de cloro estén ligadas a un cambio de su grado de valencia como, por ejemplo, los cloruros del estaño, del antimonio, del cromo, del vanadio, del titanio, del molibdeno y del wolframio. El cloruro férrico anhidro es especialmente adecuado.
50 Los halogenuros metálicos se emplean adecuadamente en una cantidad de 1 a 200%, preferiblemente de 10 a 100%, especialmente de 20 a 50%, referida a la cantidad de cloro calculada para la reacción estequiométrica.

No es necesario emplear un exceso de cloro sino que más bien
55 es ventajoso trabajar con cantidades estequiométricas y, en ciertos casos, trabajar con déficit de cloro de manera que no sea necesaria la separación ni la devolución de importantes cantidades de cloro.

La transformación de los reactivos exige temperaturas elevadas. De acuerdo con el material de partida y demás condiciones de la
60 reacción se trabaja a 350-600° C. En la mayoría de los casos, la zona de temperaturas favorable es de 400 a 500° C.

Tal como puede desprenderse de las ecuaciones en bruto indicadas, la reacción depende de la presión, de manera que pueden conseguirse rendimientos especialmente elevados en tetracloruro de carbono
65 si la reacción transcurre a presión elevada. Las gamas de presión adecuadas están entre 5 y 50 atmósferas, preferiblemente entre 15 y 30 atmósferas.



Jul. 1963

Este procedimiento para la preparación de tetracloruro de carbono, comparado con los procedimientos conocidos hasta ahora por cloración de hidrocarburos alifáticos, proporciona la ventaja de una obtención mucho menor del indeseado cloruro de hidrógeno. Al emplear benceno por ejemplo, sólo el 20% de la cantidad total de cloro es transformada en cloruro de hidrógeno (es decir, la cuarta parte de la cantidad de HCl que resulta al clorar metano) al paso que el 80% del cloro se combina para formar tetracloruro de carbono. Cuando se emplea hexaclorobenceno no se produce nada de cloruro de hidrógeno. El procedimiento de acuerdo con el invento hace posible así una utilización mucho mejor del cloro.

Se ha comprobado además que, trabajando con el procedimiento de acuerdo con el invento, no se obtienen productos secundarios indeseados, es decir, que no se producen hidrocarburos clorados superiores que, en las condiciones de la reacción, provocarían una pérdida de rendimiento en tetracloruro de carbono. Por tanto, el rendimiento en tetracloruro de carbono es alto. El aislamiento del tetracloruro de carbono formado es notablemente más sencillo que en el caso de la presencia de una mezcla conteniendo diferentes productos de cloración. Así, por ejemplo, el tetracloruro de carbono puro puede separarse de la mezcla de reacción por una sencilla destilación. Cuando se emplean los compuestos aromáticos puros, por ejemplo, benceno, y por elección de condiciones de trabajo apropiadas, la reacción puede llevarse a su terminación sin el aislamiento de productos intermedios, es decir, como proceso en una sola fase.

Ejemplo 1

0,5 g. (0,0064 moles) de benceno, 3 g. de $FeCl_3$ y aproximadamente 7 a 7,5 g. (0,10 a 0,11 moles) de cloro, lo que corresponde a un ligero exceso de cloro, se calientan durante 3 horas a 500 grados en un tubo de 100 ml, cerrado por fusión.



1905

Se combinan a continuación dos de tales cargas y en la solución de reacción se determina por cromatografía de gas el contenido en tetracloruro de carbono. De acuerdo con ella, a partir de 1 g. de benceno, se producen 13,0 g de CCl_4 , lo que corresponde a un rendimiento de 94% referido al benceno. En la solución de reacción no están contenidos otros hidrocarburos clorados. Si se reúnen 10 de estas cargas de reacción, pueden aislarse de ellas 38 g. de tetracloruro de carbono con una pureza de 99% como mínimo.

Ejemplo 2

1 g. (0,0035 moles) de hexaclorobenceno, 3 g. de FeCl_3 y aproximadamente 4 a 4,5 g. (0,056 a 0,063 moles) de cloro se calientan durante 3 horas a 500°C . en un tubo de 100 ml. cerrado por fusión. A continuación se reúnen cuatro de estas cargas y la solución de reacción se analiza por cromatografía de gas.

A partir de 4 g. de hexaclorobenceno se producen de este modo 11,8 g. de tetracloruro de carbono, lo que corresponde a un rendimiento de 91% referido al hexaclorobenceno, y ningún otro hidrocarburo clorado. Si se reúnen y destilan 10 de estas cargas de reacción, se obtienen 21 g. de tetracloruro de carbono con una pureza de 99% como mínimo.

Ejemplo 3

1 g. (0,0034 moles) de hexaclorociclohexano, 3 g. de FeCl_3 y aproximadamente 5 a 5,5 g. (0,070 a 0,078 moles) de cloro se calientan durante 3 horas a 500°C en un tubo de 100 ml. cerrado por fusión. Se reúnen cuatro de estas cargas y se examina por cromatografía de gas la solución de reacción. Según este examen, a partir de 4 g. de hexaclorociclohexano, se producen 11,8 g. de tetracloruro de carbono, lo que corresponde a un rendimiento de 93% referido al hexaclorociclohexano, y ningún otro hidrocarburo clorado.

Ejemplo 4

0,5 g (0,0064 moles) de benceno, 3 g. de FeCl_3 y aproxima-

310307



JUL. 1965

130 mente 5,5 a 6 g. (0,078 a 0,085 moles) de cloro, lo que corresponde a un déficit de cloro, se calientan durante 3 horas a 500° C en un tubo de 100 ml cerrado por fusión. A continuación se reúnen 4 de tales cargas y se someten a análisis por cromatografía de gas. El contenido de esta solución en tetracloruro de carbono asciende a 15,1 g. y, además, contiene todavía 1,7 g. de hexaclorobenceno. Esto
135 corresponde a un rendimiento de 64% de tetracloruro de carbono y 29% de hexaclorobenceno, referido al benceno.

Ejemplo 5

140 1 g. (0,0035 moles) de hexaclorobenceno, 3 g. de $FeCl_3$ y aproximadamente 5 a 5,5 g. (0,070 a 0,078 moles) de cloro se calientan durante 1 hora a 500° C en un tubo de 100 ml cerrado por fusión, y a continuación se reúnen cuatro de estas cargas. El contenido de la solución de reacción en hidrocarburos clorados se averigua por cromatografía de gas. A partir de 4 g. de hexaclorobenceno se han producido según ello 11,6 g. de tetracloruro de carbono, lo
145 que corresponde a un rendimiento del 90% referido al hexaclorobenceno. Además, se recuperan 0,08 g. de hexaclorobenceno, es decir, un 2%.

Ejemplo 6

150 1 g. (0,0035 moles) de hexaclorobenceno, 3 g. de $FeCl_3$ y aproximadamente 4,5 a 5 g. (0,063 a 0,070 moles) de cloro se calientan durante 5 horas a 400°C. en un tubo de 100 ml cerrado por fusión. A continuación se reúnen cuatro de estas cargas. El análisis por cromatografía de gas de esta solución da como resultado un contenido de 6,7 g. de tetracloruro de carbono y 4,3 g. de hexaclor-
155 etano, lo que corresponde a un rendimiento de 52% de CCl_4 y 43% de C_2Cl_6 referido al hexaclorobenceno.

Ejemplo 7

1 g. (0,0035 moles) de hexaclorobenceno, 2 g. de $AlCl_3$ y



1965

160 aproximadamente 5,5 a 6 g. (0,078 a 0,085 moles) de cloruro se ca-
lientan durante 5 horas a 500° C en un tubo de 100 ml cerrado por
fusión. Se reúnen a continuación cuatro de estas cargas de reacción
y entonces la determinación por cromatografía de gas da como resul-
tado un contenido de 10,0 g. de tetracloruro de carbono, lo que
165 corresponde a un rendimiento de 77% referido al hexaclorobenceno, y
0,84 g. de hexaclorobenceno, es decir 21%, que se recuperan.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 11 de
Marzo de 1.964 bajo el número F 42 267 IVb/12o, se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

170

REIVINDICACIONES

- 175 1). Un procedimiento para la fabricación de tetracloruro de car-
bono por cloración de hidrocarburos, caracterizado porque se ha-
cen reaccionar con cloro hidrocarburos aromáticos o sus productos
de cloración, a temperaturas de 350 a 600° C. en presencia de ha-
logenuros de metales de los grupos III a VIII y del subgrupo II
del Sistema Periódico de Mendelejeff.
- 2). Un procedimiento según la reivindicación 1) caracterizado
porque se clora bajo una presión de 5 a 50 atmósferas.
- 180 3). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2) caracte-
rizado porque se cloran benceno, hexaclorobenceno o hexaclorociclo-
hexano.
- 4). Un procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3) caracte-
rizado porque como halogenuro metálico se emplea cloruro férrico.
- 185 5). "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE TETRACLORURO DE
CARBONO".

310307



JUL. 1905

Esta Memoria consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 9 de Marzo 1.965

baw