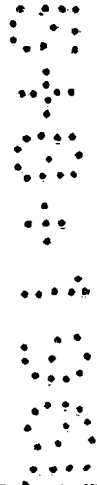


5 ABO 1965

314941

P.- 29.675

Case-1076



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 5 de Julio de 1.965, con el número 314.941

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad nortea-
mericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, I-
llinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA HALOGENACION CONTINUA DE UN HIDRO-
CARBURO AROMATICO"

=====

Este invento se refiere a la halogenación de hidrocar-
buros aromáticos, y más particularmente, a un procedimiento
mejorado para la halogenación del benceno para preparar mo-
nohalobenceno.

5

El monoclorobenceno es un compuesto-base valioso, pa-
ra la fabricación de diversos compuestos químicos. Por ejem-
plo, el monoclorobenceno, puede convertirse en p-nitrocloro-
benceno, el cual a su vez se usa en la fabricación de feni-
lendiaminas y derivados de las mismas. El monoclorobenceno
se usa también en la fabricación de fenol.

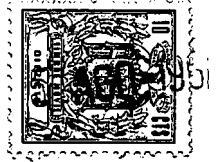
10

314941



Una de las mayores dificultades encontradas hasta aquí en la fabricación del monoclorobenceno y otros monohaloaromáticos, esto es, la fuerte tendencia hacia la producción de polihalomáticos y particularmente dihaloaromáticos, se reduce a un mínimo con el procedimiento del presente invento. Esto se logra con un nuevo sistema de reactor-fraccionador combinado, en el cual la reacción se produce en la parte superior de la zona del reactor-fraccionador, y el producto de monoclorobenceno que desciende, se pasa a la parte inferior de la zona del reactor-fraccionador combinado, sin ponerlo en contacto de nuevo con la corriente de cloro ascendente. El fraccionamiento de la mezcla de reacción se produce en la parte inferior de la zona de combinación para separar el monoclorobenceno del benceno sin reaccionar, el cual se hace retornar como vapor a la parte superior de la zona de reacción para ponerlo en contacto de nuevo con cloro.

Para reducir al mínimo la formación de policlorobencenos, es importante que la relación molar de benceno a cloro sea alta en la sección de reacción de la zona de combinación. Esto se logra de una manera única, según el presente invento, utilizando una relación de reciclaje elevada de benceno e introduciendo el benceno en exceso y sin reaccionar y el producto de monoclorobenceno en la parte inferior de la zona de combinación, fuera del contacto del cloro gaseoso introducido en una parte media de la zona de combinación. El benceno en exceso, se vaporiza en la parte inferior de la zona de combinación y los vapores que resultan ascienden por la porción media de la zona, en la cual se ponen en contacto y diluyen al cloro gaseoso introducido en dicha par

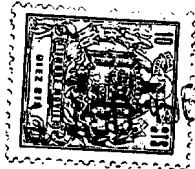


te media. Esta dilución en fase de vapor del gas cloro, por los vapores de benceno antes de poner en contacto el cloro con el benceno líquido cargado en el procedimiento, reduce al mínimo la formación de policlorobencenos y aumenta la producción de monoclorobenceno.

Según esto, el presente invento crea un procedimiento para la halogenación continua del hidrocarburo aromático que comprende introducir continuamente una corriente, que comprende un hidrocarburo aromático líquido, en la parte superior de una zona del reactor-fraccionador combinado, y pasar la misma hacia abajo a través de un lecho de catalizador dispuesto en la parte superior de dicha zona, hacer reaccionar el hidrocarburo aromático y el halógeno en contacto con dicho catalizador, pasar el compuesto haloaromático que resulta y el hidrocarburo aromático sin reaccionar hacia abajo, a la parte inferior de dicha zona, sin contacto substancial con el halógeno que entra en la parte media de dicha zona, calentar la parte inferior de dicha zona, y vaporizar y separar de este modo el hidrocarburo aromático del compuesto haloaromático, mezclar dichos vapores de hidrocarburo aromático con dicho halógeno, en la parte media de dicha zona, y pasar la mezcla resultante hacia arriba por dicho lecho catalizador, retirar continuamente el compuesto haloaromático de la parte inferior de dicha zona y retirar continuamente de la parte superior de dicha zona una corriente que contiene el haluro de hidrógeno formado en dicha reacción.

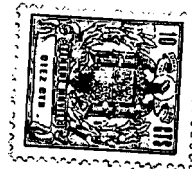
El invento se describe de nuevo con respecto al dibujo que se acompaña, que ilustra la forma de diagrama una realización específica del invento, cuando se aplica a la cloración del benceno.

314941



En general, es preferible que la reacción de clora-
ción se efectúe en un medio ambiente relativamente seco. Se-
gún esto, el benceno cargado para llevar a cabo el procedi-
miento, se seca preferiblemente de cualquier manera apropia-
da. El dibujo ilustra una columna de secado de benceno 2,
en la cual la carga de benceno se introduce a través del
conducto 1, y en la cual dicha carga se somete a calenta-
miento para vaporizar y separar el agua y otros componentes
volátiles si los tuviera. La columna 2 contiene, preferible-
mente un material de relleno apropiado, tal como anillos
Raschig, anillos Pall de acero ordinario, anillos de cerá-
mica o semejantes y/o platos de fraccionamiento apropiados.
En el caso ilustrado aquí, el calor se suministra a una par-
te de los productos de cola, retirados por el conducto 3,
a través del conducto 4, y a través del recalentador 5 y
por el conducto 6 a la columna 2. Cualquier método apropia-
do de calentamiento puede emplearse en el recalentador 5.
El vapor de agua y otros componentes volátiles, si los hu-
biera, se retiran de la parte superior de la columna 2 por
el conducto 7. Cuando se desee, los vapores de cabeza pue-
den condensarse, recogerse en un colector y una parte de los
mismos se envía como reflujó a la parte superior de la co-
lumna 2. El condensador de cabeza y el colector se han omi-
tido en el dibujo con el fin de simplificarlo, pero general-
mente, se emplearán cuando se utilice la columna de secado
de benceno 2. Esto tiene la ventaja de recuperar cualquier
posición de benceno que pueda haber sido arrastrada con los
vapores de cabeza. La columna 2 trabaja a una presión, tem-
peratura en la parte inferior y temperatura en la parte su-
perior, apropiadas para lograr el secado deseado. La columna

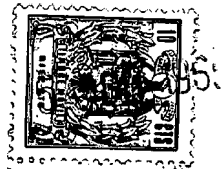
314941



se mantiene preferiblemente a una presión baja, que puede estar en el intervalo de 1 a 3,4 atmósferas o más, y preferiblemente de 0,34 aproximadamente a 1,7 atmósferas manométricas aproximadamente, y con una temperatura en la parte inferior de 93° aproximadamente a 121° C aproximadamente o más. La temperatura de la parte superior es, preferiblemente lo más baja posible, mientras sea práctica, y generalmente estará en el intervalo de 27° aproximadamente a 49° C. aproximadamente. Se comprende que pueden usarse temperaturas y presiones más altas o más bajas en esta columna, pero como se expuso anteriormente, deberán seleccionarse afim de obtener el secado deseado de la carga de benceno. En otra realización, el secado del benceno puede realizarse con tamices moleculares, gel de sílice, etc. o por medio de desecantes químicos.

El benceno de la columna 2 se pasa por el conducto 3, junto con el benceno de recicló recuperado, como se describe posteriormente, a la parte superior de la zona 8 del reactor-fraccionador combinado. El benceno se introduce preferiblemente en la zona 8, a través de un dispositivo de distribución apropiado, ilustrado en 9. Se introduce cloro gaseoso a través del conducto 10, en una porción media de la zona 8. Se apreciará que la zona 8 contiene material catalítico apropiado en la parte superior de la misma, ilustrándose dos de tales lechos en 11 y 12. Se comprende que pueden utilizarse en esta zona 1, 2, 3 o más lechos catalíticos separados. Puede emplearse cualquier catalizador apropiado que incluye anillos Pall de acero ordinario o sin alear, anillos Raschig de acero ordinario, virutas de hierro, o semejantes, o estos u otros materiales de soporte apropiados impregnados

314941



con cloruro férrico. En la parte media de la zona 8, hay instalados medios de recogida-distribución 13 que tienen tubos de bajada 14. La parte inferior de la zona 8, contiene platos de fraccionamiento apropiados, tales como placas contiguas, pisos de borboteo, platos de borboteo o semejantes ilustrados en 15, y/o cuando se desea, material de relleno tal como anillos de cerámica, silletas, etc. El calor se suministra a la parte inferior de la zona 8 por medio del recalentador 16, aunque aquí también puede usarse un horno de combustión externa o cualquier otro medio apropiado de suministrar calor.

Durante la operación, el benceno líquido se introduce en la parte superior de la zona 8, descendiendo por el lecho catalítico. El cloro gaseoso que entra por la porción media de la zona pasa hacia arriba a través del sistema de distribución 13, para mezclarse con el benceno y efectuar la cloración del benceno, en contacto con el catalizador. El producto de monoclorobenceno formado en la reacción y el benceno en exceso y sin reaccionar, descienden hacia abajo del lecho catalítico para ser recogidos por medios de distribución 13, y rebosa a través del tubo de bajada 14 en la parte inferior de la zona de combinación. Se apreciará que el producto de monoclorobenceno no se pone en contacto con el cloro que asciende y de esta forma se evita la supercloración del benceno. En la parte inferior de la zona, el benceno en exceso y sin reaccionar se vaporiza, y los vapores de benceno ascienden y se mezclan con el cloro introducido por el conducto 10, manteniéndose así una relación elevada de benceno a cloro y diluyéndose el cloro antes de que se ponga en contacto con el benceno líquido que desciende. Como

314941



se indica más adelante, este método único reduce al mínimo la formación de policlorobencenos y da por resultado una producción aumentada de monoclorobenceno.

5 El producto de clorobenceno se retira de la parte inferior de la zona 8, por el conducto 17, y mientras todo o una parte del mismo puede separarse como el producto del procedimiento, preferiblemente una parte del mismo, por lo menos, se pasa a través del conducto 18, para nuevo fraccionamiento, como se describe posteriormente. Una parte del pro-
10 ducto clorado se retira a través del conducto 17, se pasa por el conducto 19 a través del recalentador 16 y se retorna por el conducto 20 a la zona 8. A causa del calentamiento y vaporización producidos en la parte inferior de la zona 8, el producto clorado, retirado a través del conducto 17
15 estará libre de benceno substancialmente y componentes más ligeros, facilitandose así la rápida separación del monoclorobenceno sustancialmente puro, en un fraccionamiento subsiguiente. La zona 8 se mantiene en unas condiciones de presión y temperatura apropiadas para obtener el funcionamiento de-
20 seado, como se describió.

Es deseable utilizar una presión, la más baja posible, compatible con la operación deseada de esta zona. Según esto, la presión en esta zona es preferiblemente de 0,34 aproximadamente a 1,7 aproximadamente atmósferas manométricas,
25 aunque puede emplearse una presión desde la atmosférica a 3,4 atmósferas o más. La temperatura de la parte inferior puede estar en el intervalo de 93° aproximadamente a 204°C aproximadamente, y preferiblemente en el intervalo de 135° aproximadamente a 177°C aproximadamente. La temperatura de
30 la parte superior puede estar en el intervalo de 66° aproxi-

314941



madamente a 121°C aproximadamente, y preferiblemente en el intervalo de 80° aproximadamente a 93°C aproximadamente.

Los vapores de cabeza de la columna 8 comprenderán cloruro de hidrógeno formado en la reacción y contendrán benceno arrastrado. Los vapores de cabeza se retiran de la parte superior de la zona 8 por el conducto 21, se enfrían en el condensador 22 y pasan por el conducto 23 al colector 24. El condensado en el colector 24 contendrá el benceno y se recicla por los conductos 25 y 3 a la parte superior de la zona 8.

El material no condensado en el colector 24 se retira del mismo por el conducto 26 y puede separarse del procedimiento por el conducto 27 para un nuevo uso o tratamiento, según se desee. Sin embargo, como estos vapores contendrán benceno arrastrado y como es deseable generalmente recuperar la mayor cantidad posible de benceno, por razones económicas, se pasan preferiblemente, por lo menos, una parte de los vapores por el conducto 26, a través del compresor 28, conducto 29, condensador 30 y conducto 31 al separador 32. Aunque sólo se muestra un compresor en el dibujo, se comprende que pueden emplearse dos o más compresores con refrigeradores y colectores concomitantes para lograr un aumento sustancial en la presión deseada para la recuperación económica del benceno. Por ejemplo, puede emplearse un sistema compresor doble, en el cual la presión de los vapores se eleva a 3,4 atmósferas manométricas aproximadamente, en el primer compresor, se enfría y se separa el condensado, aumentando el segundo compresor la presión a 13,6 atmósferas aproximadamente, seguido de enfriamiento, incluso refrigeración si se desea, y el condensado se separa de los vapores. El con-

314941

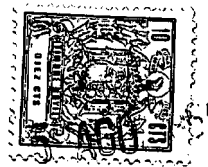


5 densado recogido en uno y/ o todos los separadores se devuelve preferiblemente al colector 24. Con referencia al dibujo, esto se ilustra retirando el condensado del colector 32 por el conducto 33 y devolviendo el mismo por el conducto 34 al colector 24.

10 Los vapores del separador 32 se retiran de la parte superior del mismo por el conducto 35 y pueden disponerse o tratarse con cualquier forma apropiada como se desea. Cuando se desea nueva recuperación de benceno de los vapores, los vapores que se desean retirar por el conducto 35 se pasan en contacto con un material adsorbente apropiado, en una forma apropiada, que no se indica, para adsorber el benceno selectivamente y separar así el benceno del cloruro de hidrógeno. Puede emplearse cualquier adsorbente apropiado, prefiriéndose particularmente el carbón activo. Después de que el adsorbente se satura con benceno, el benceno se extrae del adsorbente en una forma apropiada, y el benceno recuperado se recicla al receptor 24 o directamente a la zona 8, con o sin intervenir la separación del medio de extracción. Preferiblemente se emplean, por lo menos, dos zonas de adsorción, de forma que una se utiliza para adsorber el benceno, mientras que la otra se somete a extracción para desorber el benceno.

15 Como se expone posteriormente, el producto de clorobenceno retirado de la parte inferior de la zona 8, se somete preferiblemente a un nuevo fraccionamiento para separar el monoclorobenceno de la cantidad menor del material de punto de ebullición más elevado que puede formarse en el procedimiento. A causa de las ventajas únicas del procedimiento presente, la cantidad de productos de punto de ebullición

314941



más elevado será mínima. Respecto al dibujo, el producto de clorobenceno retirado de la parte inferior de la zona 8 se pasa por el conducto 18 al fraccionador 36, el cual trabajará en la forma apropiada para separar y recoger el monoclorobenceno como el producto primario del procedimiento. El fraccionador 36 contiene el material de relleno apropiado y/o platos de fraccionamiento, no indicados, y estará provisto con medios de calefacción en la parte inferior y con medios de enfriamiento en la parte superior. En el caso ilustrado aquí, los productos de punto de ebullición más elevado se retiran de la parte inferior del fraccionador 36 por el conducto 37 para la distribución que se desee. Una parte de los productos de punto de ebullición más elevado se pasa por el conducto 38 a través de un recalentador 39 calentado de forma apropiada y se reciclan por el conducto 40 al fraccionador 36. El monoclorobenceno se retira de la parte superior del conducto 36 por el conducto 41 y se recupera como el producto del procedimiento. Aunque no se ilustra en el dibujo, el monoclorobenceno retirado por el conducto 41 se condensa preferiblemente en un refrigerador y se recoge en el colector, del cual una parte del condensado se recicla a la parte superior del fraccionador 36, como un medio de reflujo y enfriamiento.

Como se expone a continuación, el fraccionador 36 se hará funcionar de forma apropiada para recoger separadamente el monoclorobenceno. En un método, el recalentador 39 se mantiene a una temperatura de 177° aproximadamente a 204°C aproximadamente y la parte superior del fraccionador se mantiene a una temperatura de 127° aproximadamente a 154°C aproximadamente. Se comprende que estas temperaturas puedan

314941



ser más altas o más bajas según la presión particular empleada, la cual puede estar en el intervalo de la presión atmosférica hasta 3,4 atmósferas manómetro o más, y preferiblemente en el intervalo de 0,34 aproximadamente a 1,7 aproximadamente atmósferas manométricas.

El cloro y el benceno se cargarán en el procedimiento en proporciones molares sustancialmente iguales, aunque puede cargarse en el procedimiento un ligero exceso de uno de los reaccionantes. Sin embargo, como se estableció anteriormente, es importante mantener una relación elevada de benceno a cloro en la sección de reacción de la zona 8, cuya relación puede estar en el intervalo de 10 a 50, y preferiblemente en el intervalo de 15 a 25 moles de benceno por mol de cloro.

Se introduce el siguiente ejemplo para ilustrar aún más el procedimiento del invento.

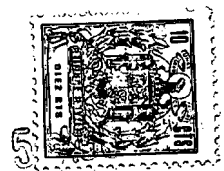
En una operación similar a la descrita en el dibujo para producir 3,960 metros cúbicos por día de monoclorobenceno, una carga de 9,46 moles por hora de benceno, se somete a secado en la columna 2, utilizando una temperatura en la parte inferior de 99°C aproximadamente y una temperatura en la parte superior de 88°C aproximadamente y una presión de 0,68 atmósferas manométricas aproximadamente. El benceno seco y el benceno de recicló, este último con un caudal molar de 187 moles por hora aproximadamente, se combinan e introducen en la parte superior del reactor-fraccionador 8. El gas cloro se introduce con un caudal de 9,56 moles por hora a una temperatura de 24°C en la parte media de la zona 8 para mezclarse en ella con los vapores de benceno que ascienden y pasar hacia arriba por el catalizador. dos lechos de

314941



1,6 cm de anillos Pall de acero ordinario, se disponen en la parte superior de la zona 8. El recalentador 16, sirve para calentar la parte inferior de la zona 8 a una temperatura de 154°C aproximadamente. El monoclorobenceno y el exceso de benceno, descienden de la parte superior de la zona 8 a través del tubo de bajada 14 en la parte inferior de la zona 8 para ser fraccionados en ella. El exceso de benceno se vaporiza y pasa hacia arriba a mezclarse con el cloro en la parte media de la zona. La zona 8 trabaja a una presión baja de 0,68 atmósferas manométricas aproximadamente. Los vapores de cabeza de la zona 8 se enfrían en el condensador 22 y se recogen en el colector 24 del cual se retira el condensado y se recicla en la zona 8. El material no condensado en la zona 8 se comprime en un sistema de compresor múltiple a una presión de 13 atmósferas aproximadamente, y se enfría y recoge en el separador 32. Seis moles por hora de condensado aproximadamente se devuelven del separador 32 por el conducto 34 al colector 24. El material no condensado se retira de la parte superior del separador 32 con un caudal de 19 moles por hora aproximadamente.

El producto de clorobenceno se retira del reactor-fraccionador 8, con un caudal de 9,5 moles por hora aproximadamente y se somete a fraccionamiento en la zona 36. La zona 36 se calienta en la parte inferior a una temperatura de 190°C aproximadamente y se enfría en la parte superior a una temperatura de 140°C aproximadamente. El monoclorobenceno se retira de la parte superior del fraccionador 36 con un caudal de 9,25 moles por hora aproximadamente. Los productos de punto de ebullición más elevado se retiran de la parte inferior de la zona 36 con un caudal de solamente 0,18 moles



por hora aproximadamente.

De la descripción anterior, se verá que el nuevo procedimiento del presente invento, ofrece un método e instalación mejorados para la halogenación continua de hidrocarburos aromáticos para producir rendimientos aumentados de monohaloaromáticos y una producción mínima de polihaloaromáticos.

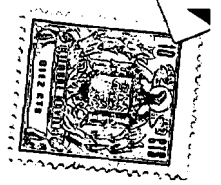
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 6 de Julio de 1.964, bajo el número 380.258, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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:

1.- Un procedimiento para la halogenación continua de un hidrocarburo aromático, que comprende introducir continuamente una corriente compuesta de un hidrocarburo aromático líquido en la parte superior de una zona de reacción y fraccionamiento combinada y hacerlo pasar hacia abajo a través de un lecho de catalizador dispuesto en la parte superior de dicha zona, introducir continuamente halógeno debajo de unos medios colectores y distribuidores dispuestos en la parte media de dicha zona, hacer reaccionar el hidrocarburo aromático y el halógeno en contacto con dicho catalizador, hacer pasar el compuesto haloaromático resultante y el hidrocarburo aromático sin reaccionar hacia abajo a la parte

314941



inferior de dicha zona de contacto sustancial con el halógeno que entra en la parte media de dicha zona, calentar la parte inferior de dicha zona y vaporizar y separar de este modo el hidrocarburo aromático del compuesto haloaromático, mezclar dichos vapores de hidrocarburo aromático con dicho halógeno en la parte media de dicha zona y hacer pasar la mezcla resultante hacia arriba a dicho lecho de catalizador, retirar continuamente el compuesto haloaromático de la parte inferior de dicha zona y retirar continuamente de la parte superior de dicha zona una corriente que contiene halogenuro de hidrógeno formado en dicha reacción.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la corriente retirada de la parte superior de la zona de reacción y fraccionamiento, es sometida a enfriamiento con la condensación resultante de una parte de su contenido aromático, los vapores sin condensar son sometidos a compresión y enfriamiento con la condensación resultante de al menos una parte de su contenido aromático restante, y al menos una parte de los condensados así formados es devuelta a dicha zona para una reacción posterior del hidrocarburo aromático con el halógeno.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidrocarburo aromático comprende benceno y el halógeno comprende cloro.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado además porque la proporción molar de benceno a cloro en la parte media de la zona de reacción y fraccionamiento está comprendida dentro del margen de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 25:1.

5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 3 o



4, en el que se mantiene la zona de reacción y fraccionamiento a una presión dentro del margen de aproximadamente 0,34 a aproximadamente 1,7 atmósferas manométricas.

5 6.— Un procedimiento para la halogenación continua de un hidrocarburo aromático.

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

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

Madrid,

5 AGO 1965

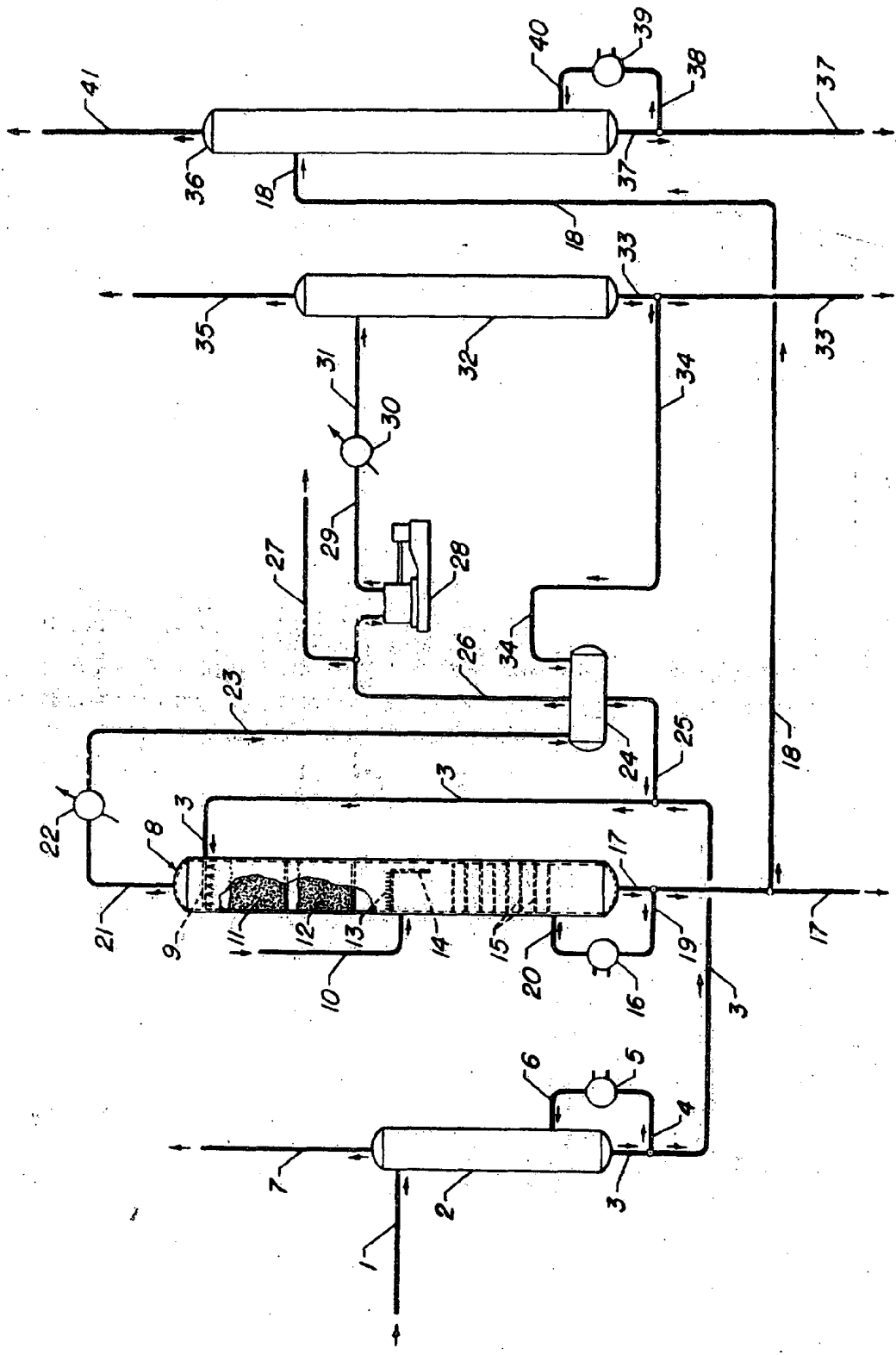
P.A.

Alberto de Elorza
P. A.

314941

314941

P. 2467



Asociación de Electricistas