

IV.

17



32707

P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUÉE • INSTITUT DU GENIE CHIMIQUE DE TOULOUSE - ambos de nacionalidad francesa - domiciliados : el primero en 12 Quai Henri IV, PARÍS (Francia) y el segundo en Chemin de la Loge, EMPALOT (Haute Garonne), (Francia),

por :

"Procedimiento de obtención de compuestos orgánicos clorados".

-----:oO:-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Es sabido que se pueden obtener compuestos orgánicos clorados por la acción del cloro sobre compuestos olefinicos, mediante reacciones de adición, ó sobre alcanos ó moléculas aromáticas, me-



dian­te reaccio­nes de sustitución.

Las reaccio­nes de adición del cloro con compuestos olefini­cos se pueden efectuar espontáneamente dentro de límites de tempe­ratura determi­nados, que limiten reaccio­nes secundarias de sustitución; sin embargo, se admite que éstas son provocadas por efectos de paredes ó por intervención de impurezas polares: agua, ácido clorhídrico, etc. Lo más general es catalizar estas adiciones, bien en fase gaseosa, con materias tales como carbón activado, bauxita, piedra pómez, gel de sílice, etc., impregnadas ó no de cloruros me­tálicos, como los de magnesio, aluminio, cinc, cobre, plomo, níquel, cobalto, cromo, antimonio y molibdeno, ó bien en fase líquida, in­tro­duciendo en el medio disolvente (dicloroetano, tetracloroetano, por ejemplo) yodo, tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimo­nio, cloruro de aluminio, cloruro férrico u otros halogenuros metá­licos (HOUBER-WEXL, "Methoden der Organischen Chemie", vol. V/3, págs. 530-531). Se ha señalado en particular que la adición de 0,5 % de gas sulfuroso, de cloruro de sulfurilo ó de cloruro de azufre (patente americana núm. 1.362.355) regulariza la reacción de adición de cloro al etileno en fase gaseosa, limitando las reacciones secundarias de sustitución; se ha reivindicado que la adición de pequeñas cantidades de cloruro férrico actúa también al preparar dicloroetano en fase líquida.

Hay que señalar igualmente que la reacción de adición del cloro a olefinas es muy exotérmica, lo que implica ciertos inconvenientes, en particular para la preparación de dicloroetano: Se necesita diluir con etileno en gran exceso, con nitrógeno, y hasta con gas carbónico, si se trata de reacciones en fase gaseosa (HOUBER-WEXL, "Methoden der Organischen Chemie", vol. V/3, págs. 531, 568, 587); y también es necesario que lleguen los gases separados a los medios disolventes, para reacciones en fase líquida,



con una mezcla más difícil de obtener de modo homogéneo. En efecto, si se mezclan etileno y cloro a temperatura ordinaria, sin precaución, se observan inflamaciones bruscas.

5 Las reacciones de sustitución del cloro en alcanos ó en moléculas aromáticas se efectúan con preferencia en fase gaseosa para alcanos de poco peso molecular, y más a menudo en fase líquida para hidrocarburos aromáticos. Las favorece, como antes, la presencia de catalizadores, y sobre todo, la cloruración de hidrocarburos aromáticos se efectúa en fase líquida, empleando como catalizador cloruro férrico, cloruro de aluminio, tricloruros y pentacloruros de
10 antimonio, cloruro de molibdeno, cloruro estánnico, etc. En fase líquida, las sustituciones con cloro en un núcleo aromático se facilitan asimismo empleando un disolvente muy polar: ácido acético, ácido sulfúrico, clorhidrina sulfúrica (HOUBER-WEXL, "Methoden der
15 Organischen Chemie", vol. V/3, pág. 652).

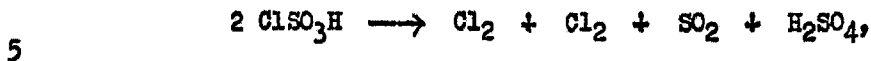
Se ha comprobado, según el presente invento, que podían efectuarse ventajosamente reacciones de cloruración en fase líquida por adición en enlaces no saturados ó por sustitución de átomos de hidrógeno con otros de cloro, utilizando una mezcla de cloro y anhídrido sulfuroso que contenga una cantidad de este último muy superior a un simple aditamento catalítico, ó sea, una mezcla que contenga, por ejemplo, con preferencia volúmenes aproximadamente iguales de cloro gaseoso y de anhídrido sulfuroso asimismo gaseoso; esta proporción particular se señala sólo como indicación, y no podrá
20 ser considerada como limitativa, pues la relación en volumen de los dos componentes gaseosos puede variar entre 1:10 y 10:1.

La proporción en volumen próxima a 1:1 de la mezcla gaseosa cloro-anhídrido sulfuroso considerada como la más conveniente proviene de una característica del presente invento, que consiste en
30 utilizar con preferencia, para las reacciones de cloruración en fase

17 OCT 1957



líquida de los tipos precitados, la mezcla de cloro y anhídrido sulfuroso proporcionada por la descomposición térmica, catalizada ó no, de clorhidrina sulfúrica según la reacción :



ó por la descomposición térmica similar de clorosulfonatos metálicos (sobre todo de metales alcalinos y alcalinotérreos), como el clorosulfonato de sodio resultante de la acción del anhídrido sulfúrico SO_3 ó del anhídrido clorosulfónico sobre el cloruro de sodio, NaCl . Por lo demás, estos ejemplos no se deben considerar como una limitación de los productos clorados resultantes de la acción del anhídrido sulfúrico, SO_3 , sobre el ácido clorhídrico, HCl , ó sobre sus sales, y capaces de proporcionar por descomposición una mezcla de cloro y anhídrido sulfuroso utilizable para poner en práctica el procedimiento conforme al invento.

10

15

Una primera ventaja del presente invento consiste en que el anhídrido sulfuroso actúa como diluyente gaseoso inerte frente al cloro, y reduce así el peligro de reacciones muy vivas. Es posible, por ejemplo, incorporar etileno a la mezcla gaseosa de cloro y anhídrido sulfuroso antes de la introducción en una fase líquida, sin precauciones especiales ni riesgos de inflamación; de este modo se consigue una buena homogeneidad de reacción sin dispositivos particulares.

20

Una segunda ventaja del presente invento proviene de la gran solubilidad del gas sulfuroso en los disolventes orgánicos. Se ha comprobado efectivamente que el gas sulfuroso se disuelve muy bien en dicloroetano, incluso a 40-50 °C. Por otra parte, el benceno disuelve 127,5 g de anhídrido sulfuroso por litro a 30 °C, y 34 g a 60 °C ("Nouveau Traité de Chimie", Paul PASCAL, tomo XIII, página 1225). De este modo, en el curso de la reacción, y en virtud de la

25

30



constante dieléctrica elevada del gas sulfuroso, se forman rápidamente medios muy polares, que favorecen las reacciones buscadas. Esta ventaja se aprecia particularmente en el hecho comprobado de poderse efectuar así adiciones de cloro a etileno utilizando proporciones casi estequiométricas de reactivos, y consumir en todo caso íntegramente en la reacción el etileno y el cloro utilizados.

Otra ventaja más del presente invento es que se puede disponer fácilmente de los gases que salen del medio líquido reaccionante, dada la sencilla licuación del gas sulfuroso por procedimientos clásicos que permiten purificarlo por rectificación. Además, se ha comprobado que, después de separar los componentes orgánicos, se puede tratar una mezcla eventual de gas sulfúrico y el ácido clorhídrico procedente de una cloruración por sustitución, como la del benceno, con una solución de anhídrido sulfúrico en anhídrido sulfuroso, para reconstituir la clorhidrina sulfúrica.

Una cuarta ventaja, particularmente notable, del invento, se deriva de la intervención de la clorhidrina sulfúrica intermedia. Esta clorhidrina, de gran valor además, es un líquido fácilmente transportable, lo cual permite llevarla fácilmente de un lugar de producción de ácido clorhídrico a la instalación de cloruración situada en otro sitio. Así se pueden realizar con beneficio recuperaciones de ácido clorhídrico, que constituye un residuo molesto en diversas fábricas, revalorizándolo como cloro químico potencial en forma de clorhidrina sulfúrica, y evitando así riesgos locales de impurificación por sujeción de los efluentes neutralizados.

Se ha comprobado también que el anhídrido sulfuroso no da origen a reacciones secundarias en las preparaciones efectuadas de derivados clorados. En efecto, se sabe (v. p. ejemplo, "Nouveau Traité de Chimie, Paul PASCAL, tomo XIII, pág. 1235) que el anhi-

17 OCT.



drido sulfuroso puede reaccionar con olefinas para dar polímeros del tipo de las polisulfonas. Aunque tales poliocondensaciones son posibles a baja temperatura, requieren la presencia de un activador, como azoisobutironitrilo. En realidad, en una reacción de adición de cloro a etileno empleando una mezcla a volúmenes iguales de cloro gaseoso y gas sulfuroso, no se han encontrado indicios de residuo que contenga azufre.

La descomposición térmica de clorhidrina sulfúrica suministra indicios de cloruro de sulfurilo si se opera en presencia de materias inertes, ó cantidades más perceptibles en presencia de ciertos catalizadores, según la reacción conexas :



ó por recombinación de cloro y anhídrido sulfuroso. Es un hecho conocido y comprobado que el cloruro de sulfurilo no constituía un elemento perturbador en la práctica del procedimiento según el invento, y que reaccionaba de modo favorable como mezcla potencial de cloro y anhídrido sulfuroso.

Se ha visto además que para las reacciones de cloruración precisadas en fases líquidas, por el procedimiento conforme al invento, pueden utilizarse agentes de catálisis como los ya indicados, sin que se alteren las ventajas que les son propias.

Otra característica del presente invento es que la clorhidrina sulfúrica utilizada se obtiene con ventaja cuantitativamente por reacción de ácido clorhídrico con anhídrido sulfúrico producido por oxidación catalítica de gas sulfuroso. De este modo se realiza un ciclo de oxiclорuración a partir de ácido clorhídrico, diferente en absoluto de los procedimientos antes descritos, y en el que se hace actuar sobre la sustancia que ha de clorarse ácido clorhídrico y oxígeno (ó aire) en presencia de catalizadores, según el



método Descón clásico.

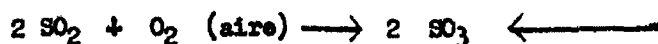
El interés de tal procedimiento indirecto, donde la oxidación de gas sulfuroso a ácido sulfúrico sirve de vector intermedio en la oxidación de ácido clorhídrico a cloro, es que, en algún momento, la sustancia que ha de clorarse no se halla en presencia de un medio oxidante, que ocasiona pérdidas por combustión, como ocurre en los procedimientos de oxioruración del método Descón, donde se pueden observar formaciones de gas carbónico resultantes de la acción directa del oxígeno sobre ciertas moléculas oxidables.

Los compuestos orgánicos clorados obtenidos por el procedimiento del invento se conocen ya desde hace mucho tiempo, y los especialistas conocen asimismo bien sus aplicaciones industriales; por eso es innecesario exponer aquí su utilidad y su interés práctico.

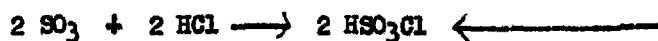
Como ejemplos no limitativos del procedimiento conforme al invento, se describen seguidamente los modos de preparar dicloroetano y clorobenceno, que responden a los siguientes esquemas de ciclos de reacción :

1º. - Preparación del diclorobenceno :

a) Oxidación de SO₂:



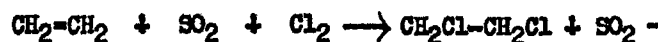
b) Preparación de clorhidrina sulfúrica:



c) Descomposición térmica de clorhidrina sulfúrica:



d) Cloruración del etileno por adición :



e) Reutilización de ácido sulfúrico (por ejemplo):



El balance arroja un déficit de SO₂, que se compensa con la

17 OCT



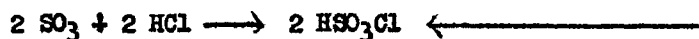
producción de un mechero de azufre alimentado con oxígeno ó con aire.

2º. - Preparación del clorobenceno :

a) Oxidación de SO₂ :



b) Preparación de clorhidrina sulfúrica :



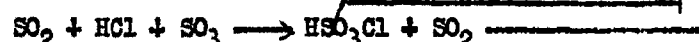
c) Descomposición térmica de clorhidrina sulfúrica:



10 d) Cloruración catalizada de benceno por sustitución:



e) Regeneración de clorhidrina sulfúrica:



f) Reutilización de ácido sulfúrico (por ejemplo):



Es necesario igualmente compensar el déficit de SO₂ mediante aportación de esta sustancia.

20 El SO₂ se oxida a SO₃ en forma conocida, a una temperatura comprendida entre 400º y 500 ºC, mejor a 450 ºC, en presencia de un catalizador a base de óxido de vanadio.

La formación de clorhidrina sulfúrica a partir de anhídrido sulfúrico y ácido clorhídrico es una reacción exotérmica, y no necesita catalizador.

25 La mezcla de cloro y anhídrido sulfuroso se obtiene por descomposición térmica de clorhidrina sulfúrica en un reactor lleno de material inerte, como sílice fundida en granos gruesos. Para un reactor de 0,5 litros de capacidad libre, se utilizan caudales de clorhidrina sulfúrica de 40 a 500 cm³ por hora, a una temperatura de descomposición entre 500º y 800 ºC, con preferencia entre 680º y 740 ºC.
30 La descomposición térmica rinde más de 50 %. Este procedimiento se



da sólo como indicación, y no excluye otros en que intervengan agentes de catálisis tales como sales de cobre, níquel, cobalto y metales del grupo de tierras raras, en estado de halogenuros.

5 Pueden realizarse igualmente ciclos reaccionales análogos a los expuestos aquí, y en los cuales intervengan clorosulfonatos alcalinos ó alcalinotérreos obtenidos por la acción del cloruro metálico correspondiente sobre SO_2 ó sobre clorhidrina sulfúrica.

10 En una cloración aditiva, el procedimiento comprende, por consiguiente, la recuperación del anhídrido sulfúrico y su restitución al ciclo en una reacción productora de anhídrido sulfúrico mediante oxidación catalítica con oxígeno, ya sea con un cloruro alcalino ó alcalinotérreo, para obtener un clorosulfonato que se descompone calentando en cloro, anhídrido sulfuroso y sulfato, ya con ácido clorhídrico, para obtener clorhidrina sulfúrica, que se puede
15 descomponer calentando en cloro, anhídrido sulfuroso y ácido sulfúrico, con recuperación de ácido sulfúrico, que se utiliza para atacar un cloruro alcalino ó alcalinotérreo y formar ácido clorhídrico; ó bien se hace reaccionar con un cloruro alcalino ó alcalinotérreo para obtener un clorosulfonato y ácido clorhídrico, este último re-
20 ciclable en la reacción de formación de clorhidrina sulfúrica.

En el caso de una cloración sustitutiva, el procedimiento comprende la recuperación de la mezcla obtenida de anhídrido sulfuroso gaseoso y ácido clorhídrico gaseoso, consistente en hacer reaccionar esta mezcla con anhídrido sulfúrico ó con ácido sulfúrico
25 fumante, para formar, a partir del ácido clorhídrico de la mezcla, clorhidrina sulfúrica a una temperatura bastante baja para separar ésta, en estado líquido, del anhídrido sulfuroso gaseoso, y en devolver por separado este anhídrido y la clorhidrina sulfúrica líquida a los ciclos de producción de anhídrido sulfúrico y de cloro ya
30 descritos, respectivamente.

17 OC



EJEMPLO 1

Adición de cloro a etileno; preparación de dicloroetano

Se utilizan dos reactores en serie, provistos de un fondo de dicloroetano que contiene 0,2 % en peso de cloruro férrico disuelto. Los gases, etileno y mezcla de cloro y anhídrido sulfuroso procedente de la descomposición térmica de clorhidrina sulfúrica, se miden con rotámetros, y se reúnen antes de introducirlos finamente dispersos en el primer reactor. Después de circular en éste, pasan al segundo, y se analizan a la salida. Los reactores se calientan con preferencia hacia 40 °C; luego se introducen los gases en las dos pilas, a razón de 32 lit/hora de mezcla de cloro y ácido sulfuroso y 46 lit/hora de etileno por kilogramo de dicloroetano. Como la reacción es exotérmica, se detiene el calentamiento de los reactores, manteniendo unos 40 °C de temperatura, si hace falta, mediante una corriente de agua fría en el primer reactor. El exceso de etileno resultante de la relación molar utilizada, 1,5 mol de etileno por 1 ml de cloro, aproximadamente, reaparece íntegro en los gases que salen. Después de un lapso de disolución hasta saturar el medio de reacción, el gas sulfuroso reaparece totalmente a la salida de los reactores. El cloro se consume por entero, y en la salida no se encuentran más que pequeñas cantidades de ácido clorhídrico. El rendimiento en dicloroetano es de un 95 %, referido al etileno utilizado; el resto consiste en productos más clorados, separables por destilación.

Este rendimiento no cambia prácticamente empleando una relación molar etileno:cloro = 1,1:1.

EJEMPLO 2

Cloración del benceno; preparación del clorobenceno

Se utilizan los mismos aparatos que en el ejemplo 1, y los

17 00



5 recipientes de reacción se cargan con benceno que contiene 1 % en peso de cloruro férrico. Los matraces se calientan a 40 °C, y se hace pasar la mezcla de cloro y anhídrido sulfuroso procedente de la descomposición térmica de clorhidrina sulfúrica, a razón de 52 lit/hora y kilogramo de benceno cargado en los reactores. La reacción es exotérmica, y se mantienen las temperaturas de los reactores hacia 40-50 °C enfriando el primero de éstos en caso necesario. Se comprueba que la reacción tiene lugar casi por completo en el primer recipiente. Los gases que salen no tienen prácticamente cloro, y reaparece casi íntegro el ácido clorhídrico formado. El rendimiento en clorobenceno alcanza 90 % referido al cloro introducido; el resto es principalmente diclorobenceno. Disminuyendo el exceso de benceno cargado, se puede forzar la obtención de diclorobenceno.

15

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente :

1. - Procedimiento de obtención de compuestos orgánicos clorados, mediante reacciones de adición ó de sustitución, realizadas con preferencia en fase líquida y en presencia de catalizadores clásicos de cloración; caracterizado porque se utiliza como clorante una mezcla de cloro gaseoso y anhídrido sulfuroso gaseoso, en relación volumétrica comprendida entre 1:10 y 10:1, y preferiblemente en la relación aproximada de 1:1.

25

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de cloro gaseoso y anhídrido sulfuroso gaseoso empleada procede de reacciones de descomposición térmica, catalizadas ó no, de clorhidrina sulfúrica, obtenida por la acción de ácido clorhídrico sobre anhídrido sulfúrico, ó de clorosulfonatos alcalinos ó alcalinotérreos, en cloro, anhídrido sulfuroso y ácido

30



clorhídrico, ó sulfato alcalino ó alcalinotérreo.

5 3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, en el caso de una cloración por adición, comprende la recuperación de anhídrido sulfuroso y su restitución a una reacción productora de anhídrido sulfúrico por oxidación catalítica con oxígeno, así como la reacción de este anhídrido sulfúrico ya sea con un cloruro alcalino ó alcalinotérreo, para obtener un clorosulfonato que se descompone por calor en cloro, anhídrido sulfuroso y sulfato, ya con ácido clorhídrico, para obtener clorhidrina sulfúrica, que puede ser descompuesta por calor en cloro, anhídrido sulfuroso y ácido sulfúrico, recuperando este último para atacar un cloruro alcalino ó alcalinotérreo y formar ácido clorhídrico, ó bien se hace reaccionar con un cloruro alcalino ó alcalinotérreo para obtener un clorosulfonato y ácido clorhídrico; pudiendo reincorporarse este ácido clorhídrico a la reacción productora de clorhidrina sulfúrica.

10

15

20 4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, en el caso de una cloración por sustitución, comprende la recuperación de la mezola obtenida de anhídrido sulfuroso gaseoso y ácido clorhídrico gaseoso, consistente en hacer reaccionar esta mezola con anhídrido sulfúrico ó con ácido sulfúrico fumante, para formar, a partir del ácido clorhídrico de la mezola, clorhidrina sulfúrica a una temperatura suficientemente baja para separarla en estado líquido del anhídrido sulfuroso gaseoso; y en devolver aparte este anhídrido sulfuroso gaseoso y la clorhidrina sulfúrica líquida así separados a los ciclos de producción respectivos de anhídrido sulfúrico y de cloro descritos en la reivindicación 3.

25

30 5. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se clora etileno por adición, para obtener dicloroetano.

17 OCT.



6. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se clora benceno por sustitución, para obtener clorobenceno.

7. - Procedimiento de obtención de compuestos orgánicos clorados.

Esta memoria consta de trece páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA;

P. A.

17 OCT. 1966

A large, stylized signature or scribble in black ink.