

375972



| |
|------------------|
| ESTACION TECNICA |
| QUIMICA |
| CLASE <u>6-7</u> |
| SERIAL <u>C</u> |

CERTIFICADO DE ADICION

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister
Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en
Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
nº 359.044 por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRACLO
RURO DE CARBONO".

Memoria descriptiva

La presente invención concierne a una mejora del
procedimiento de obtención de tetracloruro de carbono par-
tiendo de benceno o de sus mezclas con compuestos alifáticos
o aromáticos clorados con cloro en fase gaseosa y a elevadas
temperaturas y presiones.



375972

Por la Patente Principal nº 359.044 se conoce ya un procedimiento para la obtención de tetracloruro de carbono a elevadas temperatura y presión en ausencia de catalizadores, caracterizado por transformarse en tetracloruro de carbono de manera continua, en fase gaseosa, benceno, mezclas de benceno y de compuestos aromáticos clorados, mezclas de benceno y de compuestos alifáticos clorados, o compuestos aromáticos clorados y cloro en proporciones estequiométricas o con un exceso de cloro de hasta el 300%, pasando los componentes, en el primer grado del procedimiento de reacción, por una zona de reacción preliminar que es mantenida a temperaturas de 6º hasta 400º C., y siendo transformados a continuación, en el segundo grado del procedimiento, en fase gaseosa, en tetracloruro de carbono en un reactor resistente a la corrosión, a temperaturas de 400º - 800º C. y a presiones de 20 a 200 atmósferas relativas.

Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para obtener tetracloruro de carbono partiendo de benceno, mezclas de benceno y de compuestos aromáticos clorados y cloro en ausencia de catalizadores, en proporciones estequiométricas o con un exceso de cloro de hasta 300% en fase gaseosa y a presión, pasando los componentes de la reacción en el primer grado del procedimiento por una zona de reacción preliminar a temperaturas de 6º a 400º C. y calentándose, en el segundo grado del procedimiento, en un reactor resistente a la corrosión.

375972



35 sión a temperaturas de 400° - 800° C. (según la Patente Principal nº 359.044), caracterizado por ejecutarse las transformaciones en las zonas de reacción preliminar y de reacción principal a una presión comprendida entre 200 y 700 atmósferas relativas.

40 Gracias a la ejecución de la reacción en este campo de presión elevada comprendido entre 200 y 700 atmósferas relativas, es posible aumentar todavía considerablemente los grados de transformación de la clorólisis del benceno o de otros hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados empleados. A una igual temperatura de reacción, se puede por ejemplo obtener de benceno, empleando presiones de más de 200 atmósferas relativas, tetracloruro de carbono con un grado de transformación del 97-98%. El 2-3% restante está constituido por hexaclorobenceno que, después de separado, puede ser devuelto al circuito. Debido al elevado grado de transformación a presión elevada, se consigue además la ventaja de poder bajar la temperatura de trabajo sin reducir al propio tiempo los grados de transformación. Gracias a ello, 50 los materiales del reactor son sometidos a una carga menor.

Además, trabajando a elevada presión, se obtiene el tetracloruro de carbono en forma particularmente pura. La formación de productos secundarios, como por ejemplo tetracloroetileno y tricloroetileno, es inferior al 0,1%.

55 Otra ventaja de trabajar a presiones superiores a



375972

200 atmósferas absolutas debe verse en que, al emplearse importantes cantidades de compuestos orgánicos y las correspondientes cantidades de cloro, puede alcanzarse un considerable aumento de los rendimientos por espacio y tiempo. Aun cuando era de esperar desde un principio que un aumento de las cantidades tratadas traería consigo también un aumento del rendimiento por espacio y tiempo, lo era sin embargo también el que la reducción del tiempo de permanencia trajese consigo un retroceso del grado de transformación. Sin embargo, se comprobó que, a pesar de aumentar 2-4 veces el rendimiento por espacio y tiempo, en el campo de presión comprendido entre 250 y 350 atmósferas relativas no se verifica reducción considerable alguna del grado de transformación, lo que no deja de ser sorprendente.

La presión necesaria de 200 - 700 atmósferas relativas es alcanzada ventajosamente mediante bombas de émbolo, con las cuales pueden ser bombeados en forma líquida en la zona de reacción preliminar tanto el cloro como los compuestos orgánicos empleados. La expansión se verifica de manera corriente después del reactor, mediante válvulas de expansión de uno o varios grados, que pueden ser accionados a mano o mediante un mecanismo de mando.

Detalladamente, el procedimiento para la obtención de tetracloruro de carbono se desarrolla de la siguiente manera:



375972

Cada litro de volumen de reactor por hora se emplean 0,2 - 4 mol de benceno y/o las mezclas de benceno y de compuestos aromáticos o alifáticos clorados o compuestos aromáticos clorados, llamados a continuación productos empleados, y simultáneamente cloro en un exceso estequiométrico comprendido entre 25% y 300%, referido a la cantidad teóricamente necesaria.

El campo de temperatura de la zona de reacción preliminar tiene que encontrarse entre 60° y 400° C., y preferiblemente entre 250° y 350° C. El límite inferior de temperatura es determinado por el punto de fusión del benceno y respectivamente por el punto de fusión de los compuestos aromáticos clorados, y respectivamente por el punto de fusión de las mezclas de benceno y de los productos empleados. Cuando se emplea, por ejemplo, hexaclorobenceno, la zona de reacción preliminar necesita una temperatura de cuando menos - 220° C. El límite superior de temperatura, de aproximadamente 400°, es determinado por el comienzo de craquización del benceno alimentado al propio tiempo que el cloro y/o de los productos empleados. Los componentes cloro y benceno de la reacción y/o los productos empleados son bombeados preferiblemente en forma líquida en el reactor preliminar. La mezcla de los componentes de la reacción puede verificarse en frío, por ejemplo a temperatura ambiente, antes del reactor preliminar o en éste. Para la determinación del límite inferior de temperatura, hay que hacer notar explícitamente que, cuando se



375972

alimentan al reactor los dos participantes en la reacción
benceno y cloro sin precalentamiento especial, tienen natu-
ralmente que pasar por una zona de calentamiento de, por
110 ejemplo, 69 - 2509 C. Este corto recorrido de calentamiento
entre el punto de mezcla hasta que se alcanza la temperatura
de 2259 C. tiene , por definición, que pertenecer al reactor
preliminar. Sin embargo, es también posible renunciar, para
la mezcla necesaria de benceno y de cloro, a un recorrido
115 inicial de mezcla y ejecutar esta mezcla mediante una o va-
rias de la medidas de procedimiento conocidas, como por ejem-
plo elementos montados dentro del reactor preliminar. Sin
embargo, los componentes pueden también ser mezclados en for-
ma gaseosa, eventualmente previo precalentamiento separado,
120 y ser introducidos luego en el reactor preliminar. Cuando se
emplean mezclas de benceno y/o de productos empleados, es ven-
tajoso, con un bajo contenido de benceno, mezclar los compo-
nentes antes de su introducción en el reactor preliminar.
Sin embargo, es también posible alimentar separadamente al
125 reactor preliminar ambos componentes. Con una elevada propor-
ción de benceno en la mezcla, se prefiere este último método.

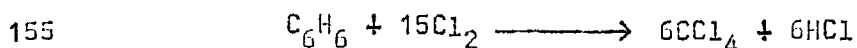
La forma de ejecución técnica de la zona de reac-
ción preliminar puede ser muy variada. Por ejemplo, se puede
emplear un tubo y respectivamente un serpentín dispuesto muy
130 cerca delante del reactor y que, fuera del reactor, es lleva-
do a la temperatura deseada mediante un dispositivo calentador



375972

especial, por ejemplo de vapor de alta presión, con un baño de aceite o de sal, o con un dispositivo eléctrico de calentamiento. Sin embargo, se puede también montar esta zona de reacción preliminar en el reactor mismo en forma de tubo y respectivamente de serpentín, lo cual es particularmente ventajoso debido al favorable aprovechamiento y a las ulteriores posibilidades de control del calor de la reacción. También es posible construir algo más largo el reactor propiamente dicho y emplear como reactor preliminar la primera parte, manteniendo las temperaturas mencionadas entre 60 y 400° C. Además, es también posible desplazar la zona de reacción preliminar a la salida del reactor y enfriar el producto de la reacción mediante un intercambiador térmico de contracorriente, precalentando simultáneamente los componentes de la reacción cloro y benceno y respectivamente las mezclas de benceno y/o de los productos empleados. También son posibles ulteriores formas de construcción de la zona de reacción preliminar que rebasen los ejemplos anteriores, para mantener el campo de temperatura deseado y para ejecutar la mezcla de benceno y/o de productos empleados y de cloro.

La proporción cuantitativa entre el cloro empleado y el benceno utilizado es determinada, de emplearse exclusivamente benceno, por la ecuación de reacción





375972

Las cantidades empleadas, en este caso, tienen que corresponder a las cantidades estequiométricas de la ecuación anterior, habiendo resultado favorable, sin embargo, un pequeño exceso de cloro de hasta el 25% molar aproximadamente.

160 Por cantidad de cloro teóricamente necesaria debe entenderse según la ecuación de reacción anterior, la cantidad de 15 mol de cloro por mol de benceno estequiométricamente necesaria para la transformación cuantitativa del benceno en tetracloruro de carbono. Sin embargo, procediendo así no puede conseguirse

165 en condiciones de trabajo técnicamente aceptables una transformación del benceno en tetracloruro de carbono del 100%, ya que siguen todavía formándose ciertas cantidades de productos secundarios. Debe nombrarse aquí particularmente la formación de hexaclorobenceno, aunque también se forman pequeñas cantidades de otros productos secundarios, como hexacloroetano,

170 percloroetileno y tricloroetileno.

Los productos secundarios anteriormente mencionados pueden ser devueltos a los reactores, después de su separación por destilación, y transformados en tetracloruro de carbono, pero esto va ligado a un empleo de medios técnicos adicionales.

175

De los productos secundarios clorados, el hexaclorobenceno es particularmente perjudicial porque, debido a su elevado punto de fusión, de 227° C., y a sus buenas propiedades de sublimación, se deposita fácilmente sobre las paredes de los conductos, en las válvulas y en los manómetros, por lo que puede conducir a desagradables interrupciones del trabajo.

180



375972

185 Para evitar y respectivamente reducir la formación
de productos secundarios, se emplea por lo tanto el cloro
en una relación con el benceno en un exceso comprendido entre
el 25 y el 300%, y preferiblemente entre el 50 y el 150% de
la cantidad teóricamente necesaria para la transformación en
tetracloruro de carbono. Por exceso de cloro del 25%, debe
entenderse una cantidad de 18,75 mol de cloro por mol de ben-
ceno, y por exceso de cloro del 300% en una cantidad de 60 mol
190 de cloro por mol de benceno.

El límite superior de la cantidad en exceso de cloro
es determinado por un descenso de los rendimientos por
espacio y tiempo, ya que el cloro que no entra en la reacción
requiere espacio de reacción, y por tanto puede actuar como
195 diluyente y reducir el tiempo de permanencia a menos de la
medida admisible.

En el procedimiento para la obtención de tetraclo-
ruro de carbono, pueden también emplearse con buenos resul-
tados, en lugar de benceno, mezclas de benceno y de compues-
tos alifáticos o aromáticos clorados, o compuestos aromáti-
cos clorados. Incluso cuando se emplean compuestos aromáti-
cos muy estables, como por ejemplo los difenilos altamente clo-
rados, la velocidad de la formación de tetracloruro de carbono
es reducida sólo de manera insignificante en comparación
200 con la velocidad de formación cuando se emplea benceno como
único producto inicial. Elevando la temperatura hasta 750°C.,
205



375972

o prolongando el tiempo de permanencia a más de 20 minutos,
o aumentando el exceso de cloro hasta el 300%, y respecti-
vamente variando varias de estas condiciones de la reacción,
210 pueden transformarse en tetracloruro de carbono, con reacción
fácil, también compuestos muy estables aromáticos mono- o poli-
clorados con grados de transformación de más del 80% y rendi-
mientos de más del 90%. La relación entre el benceno y los
compuestos clorados aromáticos puede oscilar entre 1:99 y
215 99:1% en peso. Se emplean con preferencia mezclas de bence-
no y de compuestos aromáticos clorados en una relación compren-
dida entre 5:95 y 20:80% en peso.

Por compuestos aromáticos clorados deben entenderse
el monoclorobenceno, los diclorobencenos, triclorobence-
220 nos, tetraclorobencenos, pentaclorobencenos, hexaclorobence-
nos, las naftalinas, los antracenos, fenantrenos y los com-
puestos aromáticos de superior condensación, que llevan uni-
dos por condensación restos alicíclicos mono- o policlorados,
los difenilos, los trifenilos y los compuestos sustituidos
225 en grado superior en el fenilo mono- o policlorados, y los
compuestos aromáticos con cadenas laterales alifáticas, clo-
rados de manera sencilla o múltiple en el núcleo y/ o en la
cadena lateral.

En lugar de mezclas de benceno y de compuestos aro-
230 máticos clorados, pueden también emplearse para el procedi-
miento según la invención mezclas de benceno y de compuestos

375972



235 alifáticos clorados como productos empleados, los cuales -
se distinguen por lo demás por una reacción de cloración muy
violenta y que, a menudo, se desarrolla con formación de car-
240 bono. Según el procedimiento, pueden ser frunados en el trans-
curso de su reacción y ser transformados con facilidad en tetra-
tracloruro de carbono. Por otra parte, puede elevarse la velo-
cidad de la reacción de los compuestos alifáticos altamente
clorados, como el hexacloroetano o el perclorubutano, que por
245 lo demás son muy estables contra ulteriores cloraciones, me-
diante la adición de benceno. Además, especialmente los com-
puestos alifáticos de superior cloración, no tienen en la cloración
sino un calor de formación positivo relativamente pequeño,
de modo que el calor irradiado por el reactor es superior
250 al calor de formación del tetracloruro de carbono. En estos ca-
sos, la mezcla de compuestos alifáticos clorados con benceno
ofrece la ventaja de compensar la formación de calor del reac-
tor, ya que el benceno, en la percloración, cede una cantidad
de calor superior a la de los compuestos alifáticos de elevada
cloración.

La relación entre el benceno y los compuestos alifá-
ticos clorados puede oscilar dentro de amplios límites, debien-
dose incluir también una contaminación del benceno con compues-
tos alifáticos clorados, o una contaminación de los compuestos
255 alifáticos clorados con benceno. Estas contaminaciones pueden
ser del 1%, pudiendo oscilar claramente la precisión de la de-
terminación analítica en una tal mezcla de substancias. Sin



375972

embargo, se prefiere una mezcla del 2 al 22% de benceno con los compuestos alifáticos clorados, o una mezcla de varios compuestos alifáticos clorados.

260

Por compuestos alifáticos clorados deben entenderse el clorometilo, cloruro de metileno, cloroformo, los cloroacetilenos, el cloruro de vinilo, el di-, tri- y tetraclorostileno, los mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexacloroctanos, los propanos, propenos, butanos, butenos y butadienos clorados de manera simple, múltiple y perclorados, y los derivados de cloro de alcanos, alquenos, polialquenos y alquinas, alifáticos superiores, y los compuestos cicloalifáticos clorados de manera simple, múltiple o perclorados, como por ejemplo el hexaclorociclohexano.

265

270

En la zona de reacción preliminar, la temperatura tiene que ser algo superior al punto de fusión de la mezcla empleada de benceno y de compuestos alifáticos clorados. En la zona de la reacción principal, la temperatura puede ser, en la mayoría de los casos, algo inferior, por ejemplo inferior a -50° C, que cuando se emplea benceno puro. Por lo demás, la transformación de las mezclas de benceno y de compuestos alifáticos clorados se verifica en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente.

275

280

Para el procedimiento según la invención, pueden también emplearse mezclas de compuestos alifáticos o aromáticos clorados cualesquiera que, además de que su contenido



375972

de azufre tiene que ser inferior a 200 miligramos/kilo, no tienen que satisfacer requisitos especiales de pureza. Cuando se emplean mezclas de benceno y de compuestos alifáticos clorados, no perturban la reacción cantidades mínimas de impurezas, como por ejemplo de éter, aldehidos, alcoholes, ácidos carboxílicos y acetatos.

En el reactor (2º grado del procedimiento), la temperatura tiene que estar comprendida entre 400º y 800º C., prefiriéndose un campo comprendido entre 560º C. y 620º C. El calentamiento del reactor puede verificarse por uno de los métodos técnicos corrientes, preferiblemente eléctricos o mediante gases calientes de combustión.

Sin embargo, en el caso de unidades de reactor preliminar y respectivamente principal suficientemente grandes, es de esperar que la formación exotérmica de calor sea suficiente para mantener la temperatura de la reacción. Posiblemente, la temperatura deseada de reacción tiene que ser mantenida también mediante un enfriamiento adicional.

Aun cuando los dos componentes iniciales benceno y/o los productos empleados y el cloro pueden ser bombeados líquidos en el reactor, la reacción propiamente dicha se verifica en fase gaseosa. A las temperaturas de reacción indicadas, comprendidas entre 400º y 800º C., todos los productos iniciales, lo mismo que el producto final tetracloruro de carbono, se encuentran en el estado ultracrítico, es decir en estado gaseoso. El hexaclorobenceno, que eventualmente se forma



375972

como producto intermedio, es también en forma de vapor, de manera correspondiente a su presión parcial.

310 Como material para el reactor y el reactor preliminar, ha dado buenos resultados el níquel, dada la elevada sollicitación de corrosión por el cloro y el ácido clorhídrico a temperaturas de aproximadamente 600° C. El níquel puro es de preferir para ello, a pesar de lo cual pueden también em-
315 plearse, como material, aceros con una elevada proporción de níquel, y aleaciones especiales. La sollicitación de presión del reactor a las elevadas temperaturas es absorbida por una envoltura de acero resistente a las altas temperaturas.

 La transformación de benceno y/o de productos empleados con cloro tiene que ejecutarse de manera continua en
320 el procedimiento según la invención. El cloro no gastado puede ser conducido en circuito y vuelto a utilizar previa separación de tetracloruro de carbono y separación total o parcial del hexaclorobenceno eventualmente formado, y eventualmente
325 de otros productos secundarios que se han formado. El hexaclorobenceno eventualmente formado en pequeñas cantidades puede volver a ser empleado y, en las condiciones de presión y de temperatura iniciadas, puede ser transformado cuantitativamente en tetracloruro de carbono.

330 Ejemplo comparativo 1

 Para la transformación, se emplea un tubo de reacción vertical, constituido por acero afinado para una presión nominal de 1.600 atmósferas relativas y por un revestimiento



375972

de níquel. Su longitud es de 3.300 mm, su diámetro exterior
335 es de 89 mm y su diámetro interior es de 40 mm. Por calen-
tamiento diferencial, se divide el tubo de reacción en una
zona de reacción preliminar y en una zona de reacción prin-
cipal. El calentamiento inferior eléctrico de la envoltura
que rodea el tubo de reacción en una longitud de 1.100 mm,
340 llega hasta un máximo de 250° C. La temperatura es medida
mediante un termoelemento interior. Esta zona, que abarca
1,4 l., representa la zona de reacción preliminar. El calen-
tamiento eléctrico superior es regulado de modo que la tempe-
ratura interior del reactor, medida con un termoelemento des-
345 plazable, es de 600° C. Esta zona, que abarca 2,7 l., represen-
ta la zona principal de la reacción. Sobre este volumen, se
calcula el rendimiento por espacio y tiempo. Los componentes
de la reacción cloro y los compuestos orgánicos son bombeados
a temperatura ambiente, por el extremo inferior del reactor,
350 en forma líquida y mediante una bomba de émbolo. La mezcla de
reacción es tomada de la cabeza del reactor y enfriada en un
refrigerador revestido de níquel a 250° C. aproximadamente.
Al final del refrigerador se encuentra la válvula de distensión,
con cuya ayuda se mantiene en el reactor la presión deseada.
355 Los gases expandidos son enfriados primero por un separador
preliminar, exento de presión, constituido a modo de recipiente
vacío, de una capacidad de aprox. 10 l., sin refrigeración
especial. En este recipiente, se separa prácticamente todo el
hexaclorobenceno. Luego, el gas de la reacción es enfriado en



375972

360 un serpentín de enfriamiento a -75° C. aproximadamente, condensándose el tetracloruro de carbono y el cloro. El gas clorhídrico no condensado es medido con un contador de gas y analizado para comprobar la eventual presencia de cloro arrastrado.

365 En la instalación anteriormente descrita, se bombean a 220° C. de temperatura del reactor preliminar, a 600° C. de temperatura del reactor principal y a una presión de 60 atmósferas relativas por hora,

279 g de benceno (= 3,59 mol)

370 5,8 kg de cloro (= 53% de exceso).

De ello, se obtienen por hora:

1.985 g de tetracloruro de carbono,

404 g de hexaclorobenceno.

375 Esto corresponde a una transformación del 60,2% en tetracloruro de carbono y del 39,6% de hexaclorobenceno, referida al benceno. El rendimiento por espacio y tiempo es de 736 g/l.h.

Ejemplo comparativo 2

380 En la instalación descrita en el ejemplo comparativo 1 se bombea a 220° C de temperatura de la reacción previa y 660° C de temperatura de la reacción principal, y bajo una presión de 80 atmósferas manométricas:

450 g de una mezcla consistente en

14,20% de monoclorobenceno

375972



- 385 27,00% de c-diclorobenceno
- 0,03% de m-diclorobenceno
- 47,60% de p-diclorobenceno
- 10,80% de la suma de triclorobencenos
- 0,40% de la suma de tetraclorobencenos
- 390 4,4 kg de cloro

a la hora. Si se calcula un peso molecular medio de la mezcla de 147, entonces se emplean 1,14 moles por cada litro de espacio del reactor. El exceso molar de cloro por encima de la cantidad estequiométrica necesaria para la transformación en tetracloruro de carbono, es de 60%

- 395 Por cada hora se obtuvieron
- 2.600 g de tetracloruro de carbono, lo que corresponde a un rendimiento de 92,0%, y
- 66 g de hexaclorobenceno, lo que corresponde a
- 400 un rendimiento de 7,6%.

El rendimiento por espacio y tiempo es de 960 g de tetracloruro de carbono por litro de espacio de reacción y por hora.

Ejemplo 1

- 405 En la misma instalación se bombean a 140º C. de temperatura de reactor preliminar, a 600º C. de temperatura de reactor principal y a una presión de 240 atmósferas relativas por hora:

281,5 g de benceno (= 3,61 mol)



375972

410 6,19 kg de cloro (= 63,8% de exceso)

De ello, se obtiene por hora:

3.240 g de tetracloruro de carbono y

26 de hexaclorobenceno.

415 Esto corresponde a una transformación del 97,1%
en tetracloruro de carbono y del 2,0% en hexaclorobenceno,
referido al benceno. El rendimiento es de 1.200 g/1.h.

420 Para alcanzar a una presión de solo 180 atmósferas
relativas las transformaciones y los rendimientos por espacio
y tiempo de este ejemplo, hay que emplear, en condiciones por
lo demás iguales, una temperatura de 660^o C. en el reactor
principal.

Ejemplo 2

425 En la misma instalación se bombean por hora a 115^o C
de temperatura de reactor preliminar y 600^o C. de temperatura
de reactor principal y a una presión de 280 atmósferas rela-
tivas:

792 g de benceno (= 10,1 mol)

15,7 kg de cloro (= 45% de exceso).

De ello, se obtiene por hora:

430 9.270 g de tetracloruro de carbono y

32 g de hexaclorobenceno.

Ello corresponde a una transformación del 98,8%
en tetracloruro de carbono y del 1,1% en hexaclorobenceno, refe-
rido al benceno. El rendimiento por espacio y tiempo es de



375972

435 3.435 g de tetracloruro de carbono por litro de espacio de
reacción y por hora.

Ejemplo 3

440 En la misma instalación, se bombean por hora a 1200
C. de temperatura de reactor preliminar y 6000 C. de tempera-
tura de reactor principal, y a una presión de 260 a 300 atmós-
feras relativas.

445 6.800 g de una mezcla calentada a 800 C. de
7,0 % de benceno,
14,4 % de CCl_4 ,
19,7 % de tetracloroetileno,
0,5 % de tricloroetileno,
1,0 % de pentacloroetano,
57,4 % de hex₂cloroetano, y
9.720 g de cloro.

450 De ello, se obtiene por hora:

13.670 g de tetracloruro de carbono,
228 g de hexaclorobenceno.

455 Si se calcula en el 100% la transformación en te-
tracloruro de carbono de los componentes alifáticos de la mez-
cla empleada, la transformación del benceno en tetracloruro de
carbono es del 87%. El rendimiento por espacio y tiempo es de
5.060 g de tetracloruro de carbono por litro de espacio de
reacción por hora.

Ejemplo 4



375972

460 En la misma instalación, y a la misma temperatura
del reactor preliminar, pero a una temperatura de 600° C
del reactor principal y una presión de entre 240 y 250 atmós-
feras manométricas, se bombea a la hora la misma cantidad
de la misma mezcla, y la misma cantidad de cloro que en el
465 ejemplo de comparación. De los recipientes de separación se
obtienen a la hora:

2.760 g de tetracloruro de carbono, lo que corres-
ponde a un rendimiento de 97,6%, y

19 g de hexaclorobenceno, lo que corresponde a
un rendimiento de 2,2%.

470

El rendimiento por espacio y tiempo es de 1.020 g
de tetracloruro de carbono por litro de espacio de reactor y
por hora.

Ejemplo 5

475

En la misma instalación, y a una temperatura del
reactor preliminar de 220 - 230° C y una temperatura del
reactor principal de 550 - 560° C, y una presión de 280 - 300
atmósferas manométricas, se emplean a la hora:

1.220 g de una mezcla a base de

480

5,5 % en peso de benceno y
94,5 % en peso de monoclorobenceno y
14,5 kg de cloro.

La cantidad de cloro corresponde a un exceso de
31% con relación a la cantidad que hubiera sido necesaria



485 para la transformación total en tetracloruro de carbono de los productos orgánicos de partida.

A la hora se obtienen

9.880 g de tetracloruro de carbono, lo que corresponde a un rendimiento de 96,2% de la teoría, y

490

112 g del hexaclorobenceno (= 3,5% de rendimiento).

El rendimiento por espacio y hora es de 3.660 g/l.h.

Ejemplo 6

495

En la misma instalación se bombean a la hora, a una temperatura de 550 - 560°C y a una presión de 400 - 420 atmósferas manométricas:

2.620 g de una mezcla a base de

25 % de 1,1-dicloroetano

500

25 % de 1,2-dicloroetano

25 % de 1,1,2-tricloroetano

25 % de 1,1,2,2-tetracloroetano y

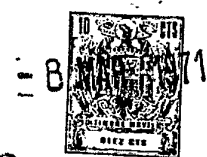
11,9 kg de cloro (= 72 % en exceso estequiométrico)

505

A la hora se obtienen

6.550 g de tetracloruro de carbono (= 97,2% de rendimiento) y

58 g de hexaclorobenceno (= 2,7 % de rendimiento).



375972

510 Esto corresponde a un rendimiento por espacio y tiempo de 2,430 g/l.h.

Ejemplo 7

515 En la misma instalación se bombean a la hora, a una temperatura de 250° C en la zona de reacción preliminar y 590 - 600° C en la zona de la reacción principal y bajo una presión de 240 - 250 atmósferas manométricas:

520 2.050 g de una mezcla de isómeros de hexaclorociclohexano, que en 85 % consisten en la forma alfa, en 14 % en la forma beta y en 1 % en la forma gamma, y 9,2 kg de cloro (= 54 % de exceso).

La mezcla de hexaclorociclohexanos tiene que fundirse previamente a 150 - 170° C, y ser bombeada a esta temperatura.

525 A la hora se obtienen

6.120 g de tetracloruro de carbono, lo que corresponde a un rendimiento de 94,0 %, y 112 g de hexaclorobenceno (= 5,7 % de la teoría).

530 El rendimiento por espacio y tiempo asciende a 2.270 g/l.h.

535 Este Certificado de Adición se corresponde al depositado en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 04 426.9 y tiene la prioridad de fecha 30 de enero de 1969, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vi-



375972

gente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

R E I V I N D I C A C I O N E S
=====

- 540 1). Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 359.044 por: Procedimiento para la obtención de tetracloruro de carbono partiendo de benceno, de mezclas de benceno y de compuestos aromáticos clorados, de mezclas de benceno y de compuestos alifáticos clorados o de compuestos aromáticos clorados y cloro en ausencia de catalizadores,
- 545 res, en relaciones estequiométricas o con un exceso de cloro de hasta el 300%, en fase gaseosas y bajo presión, pasando los componentes de la reacción en el primer grado del procedimiento, por una zona de reacción preliminar a temperaturas de 6º hasta 400º C., y siendo calentados en el segundo grado
- 550 del procedimiento en un reactor resistente a la corrosión a temperaturas de 400º hasta 800º C., caracterizado por ejecutarse las transformaciones en las zonas de reacción preliminar y de reacción principal a una presión comprendida entre 200 y 700 atmósferas relativas.
- 555 2). "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 359.044 por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRACLORURO DE CARBONO".



375972

Esta memoria consta de 24 hojas foliadas y
mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de Enero de 1970

A handwritten signature in dark ink, consisting of a stylized, cursive script that appears to be the name "Bas". The signature is written below the typed date.

28
de
Enero
de
1970