

375973

HOE 69/F 023

375973



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C-07
SUBCLASE C

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 (Main) (República Federal Alemana), por
 "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRACLORURO DE CAR-
 BONO".

Memoria descriptiva

Es conocido el obtener tetracloruro de carbono me-
 diante la clorolisis de benzol o de hidrocarburos aromáticos
 clorados. Asimismo se puede obtener tetracloruro de carbono
 también mediante la clorolisis de hidrocarburos alifáticos,
 5 de hidruros alifáticos clorados total o parcialmente, o bien

**POOR
QUALITY**



375973

de mezclas de éstos. Ha sido propuesto también un método de trabajo de dos etapas, que consiste en que los componentes de la reacción recorren primeramente una etapa de reacción previa, siendo transformados a continuación, en una segunda etapa del proceso y en la fase gaseosa, en tetracloruro de carbono.

Se ha comprobado, no obstante, que el bencol y cloro reaccionan entre sí de manera inflamable, lo que lleva inherente una subida espontánea de la presión y la formación simultánea de hollín, todo ello en dependencia de las condiciones de temperatura y de presión. La dependencia de este fenómeno de los límites de la explosión es comparable con la de las mezclas de bencol y oxígeno. Bajo presión normal, la gama de explosión se encuentra por encima de 320° C, pero bajo presión aumentada está dicha temperatura desplazada fuertemente hacia abajo. Del mismo modo que el bencol pueden también - - otros hidrocarburos alifáticos y aromáticos reaccionar con el cloro en forma inflamable, bajo subida de la presión y formación de hollín. Estos fenómenos pueden originar perturbaciones del proceso, tales como la cubrición del reactor y de los órganos de regulación con hollín, y la disminución del rendimiento.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención continua de tetracloruro de carbono mediante la reacción de bencol o una mezcla de bencol e hidrocarburos aromáticos o alifáticos sustituidos por cloro, con cloro, procedimiento



que está caracterizado por el hecho de que los productos empleados son hechos pasar primeramente a presiones superiores a 20 atmósferas manométricas y entre 100 y 350° C, por una etapa de reacción previa, que está llena de hexaclorobenzol líquido o de una solución de hexacloro-benzol, transformándose a continuación en la fase gaseosa, bajo la misma presión y a temperaturas de entre 350 y 800° C, en tetracloruro de carbono, durante una segunda etapa de la reacción.

Mediante el procedimiento conforme al invento se evitan los fenómenos perturbadores citados anteriormente, debido a que los componentes de la reacción se distribuyen en el lecho líquido de la etapa de reacción previa, bien sea en forma líquida, o bien en forma de burbujas de gas, con lo que se evita una reacción explosiva.

Asimismo hay que tener en cuenta que en la cloración del benzol la formación de la etapa intermedia de hexaclorobenzol presenta un calor de formación sustancialmente más alto (aproximadamente 180 kcal/mol) que las etapas de la cloración ulterior del hexaclorobenzol para su transformación en tetracloruro de carbono (aproximadamente 125 kcal/6 moles). Como en la zona de la reacción previa la cloración del benzol llega ampliamente hasta la etapa del hexaclorobenzol, resulta que la mayor parte del calor de reacción se presenta ya en esta zona.

El método de trabajo conforme al invento vence estas



dificultades, ya que el calor de reacción es recibido del líquido de la etapa de reacción previa, que contiene el hexaclorobenzol, resultando con éllo posible una mejor derivación - del calor y, eventualmente, un método de trabajo adiabático.

60 En el empleo de hidrocarburos, en especial alifáticos y no saturados, que en parte pueden reaccionar muy violentamente con el cloro, el método de trabajo conforme al invento tiene asimismo la ventaja de que, debido a la rápida distribución de los hidrocarburos en la fase líquida de levigación del reactor previo, fase que contiene hexaclorobenzol, -
65 tiene lugar una amortiguación de la violencia de la reacción, quedando garantizado con éllo un curso uniforme.

 El hexaclorobenzol es arrastrado, en las condiciones de la reacción, desde la zona de la reacción previa a la zona de la reacción principal, y sigue formándose continuamente de nuevo en la zona de la reacción previa.

70 El producto levigado existente en el reactor previo en forma de líquido, debe consistir en hexaclorobenzol o en una solución de hexaclorobenzol. Cuando se emplea benzol o aromáticos sustituidos por cloro, puede esta solución contener además benzoles bajamente clorados, tales como mono, di, tri, tetra o pentaclorobenzoles. Si en el material empleado se encuentran difenilos o terfenilos, entonces el producto de levigación puede consistir parcialmente o ampliamente en dife
75 nilos altamente clorados. Cuando se emplean naftalina o aromá
80

375973

28 EN



85 ticos de un grado más alto de condensación, pueden encontrar-
se en el reactor previo también compuestos altamente clorados
de esta clase, debiendo observarse a este particular que la -
naftalina altamente clorada se puede transformar fácilmente -
en perclorindeno en las condiciones de la reacción. Si se -
agregan cicloalifatos clorados, entonces el producto de levi-
gación del reactor previo puede consistir parcial o ampliamen-
te en hexaclorociclopentadieno, que es bastante estable. In-
cluso al emplearse compuestos alifáticos de cadena corta se -
90 forma durante la reacción, por ciclización, algo de hexacloro
benzol que, por lo pronto, permanece en la zona de la reacción
previa.

La temperatura de la carga del reactor previo, que -
contiene hexaclorobenzol, debe oscilar entre 100 y 350° C. Si
95 se comienza un período de trabajo con hexaclorobenzol recién
cargado, entonces es precisa al menos su temperatura de fusión,
de 227° C, como temperatura inicial de la zona de reacción -
previa. Al cabo de un cierto tiempo de puesta en marcha, es -
posible bajar la temperatura, debido a que la mezcla del hexa-
100 clorobenzol con cloro e hidrocarburos parcialmente clorados -
reduce tanto la temperatura de fusión, que también a tempera-
turas bajadas hasta aproximadamente 100° C está garantizada -
todavía la existencia de líquido. La temperatura inferior de-
pende de manera especialmente fuerte de la cantidad y de la -
105 acción de arrastre del cloro introducido, y también de la cla

375973

28



se de material carbonado empleado, de modo que se pueden alcan-
zar los puntos de fusión de las mezclas eutécticas más bajas.

110 El hexaclorobenzol puede al principio de un periodo -
de trabajo, o bien ser cargado en la zona de reacción previa,
o bien producirse en el propio reactor previo.

115 Una posibilidad de la producción del hexaclorobenzol
consiste en trabajar bajo una carga menor del reactor (de has-
ta aproximadamente 0,5 moles de benzol por litro de capacidad
del reactor y por hora) y con un gran exceso de cloro (de más
de 100 % de la cantidad estequiométrica de cloro precisa para
la formación del tetracarburo de carbono). También una tempera-
tura más baja en la zona de la reacción principal, con lo que
una cantidad menor de hexaclorobenzol sigue clorándose, o sea,
que permanece más en la zona de la reacción previa, puede ser
120 provechosa para un establecimiento lo más rápido posible del -
nivel de líquido en la zona de la reacción previa.

125 Al trabajarse con una mezcla de benzol e hidrocarbu-
ros alifáticos clorados, puede ser ventajoso también introdu-
cir primeramente, mediante una bomba, benzol puro o una mezcla
de alto porcentaje de benzol, para alcanzar lo más rápidamente
posible el nivel deseado de hexaclorobenzol en el reactor pre-
vio.

130 El benzol, o bien la mezcla de los hidrocarburos aro-
máticos o alifáticos, clorados total o parcialmente, y el clo-
ro, se introducen mediante una bomba y en forma líquida en el
reactor, mezclándose al comienzo de la zona de la reacción pre



135 via. El cloro se introduce por lo general en estado enfriado,
y se agrega a la zona de la reacción previa a baja temperatura.
Si se desea elevar el nivel de temperatura en el reactor, enton
ces se puede conseguir ésto, por ejemplo, mediante el calenta-
miento previo del cloro. La mezcla de hidrocarburos se introdu-
ce generalmente en la zona de la reacción previa, mediante bom-
beo, en forma de líquido a temperatura ambiente, si bien en el
empleo de hidrocarburos clorados de punto más alto de fusión
por ejemplo de hexacloroetano, es preciso también un caldeo
140 previo de la mezcla hasta por encima del punto de fusión.

La forma de realización técnica de la zona de la reac-
ción previa puede ser muy diversa. Se puede utilizar, por ejem-
plo, un tubo montado muy próximo junto al reactor, y que se -
caldea desde fuera con un dispositivo especial de calefacción,
145 por ejemplo, con vapor de alta presión, un baño de aceite o de
sales, o bien con una calefacción eléctrica, hasta conseguir
la temperatura deseada. Ahora bien, la zona de la reacción pre-
via puede montarse también en forma de tubo dentro del reac-
tor en sí, con lo que se garantiza un aprovechamiento favora-
ble y una posibilidad adicional de gobernar el calor de la -
150 reacción. Del mismo modo es posible construir algo más largo
al reactor tubular propiamente dicho, y emplear la primera -
parte como reactor previo, manteniendo para ello las tempera-
turas citadas de 100 - 350° C. Son posibles también otras for-
mas constructivas de la zona de reacción previa, que se apar-
155

375973



ten de los ejemplos de más arriba, para mantener la gama de -
temperaturas deseada y llevar a cabo la mezcla de los dos pro-
ductos de partida de la reacción.

160 La mezcla de la reacción fluye desde la zona de la -
reacción previa a la zona de la reacción principal, donde es
transformada en tetracloruro de carbono bajo la misma presión,
pero a temperaturas de entre 350 y 800° C. La gama preferente
se halla comprendida entre 550 y 700° C.

165 La presión en la zona de la reacción previa y de la
reacción principal debe ser superior a 20 atmósferas manométricas;
a este particular se prefiere una presión de 80 - 300 atmósfe-
ras manométricas. La presión se establece mediante bombas de
líquidos, y se mantiene constante con una válvula de expan-
sión. La mezcla gaseosa distendida total o parcialmente, se -
170 separa por métodos conocidos, tales como destilación, conden-
sación fraccionada, extracción y similares.

El cloro y el hexaclorobenzol existente todavía en -
el gas de la reacción después de la expansión, pueden ser con-
ducidos en ciclo. Después de la separación del ácido clorhí-
175 drico, del cloro y del hexaclorobenzol, ya no contiene el te-
tracloruro de carbono producido prácticamente ningún producto
derivado. Suponiendo que el hexaclorobenzol sea conducido en
ciclo y puede ser convertido en tetracloruro de carbono, re-
sulta que los rendimientos son casi cuantitativos.

180 Mediante una presión más alta se consigue un rendi-

375973

23



miento más elevado con la misma temperatura. Si se trabaja en una gama en la que el rendimiento sea ya de por sí muy alto, entonces la presión más alta hace posible una reducción de la temperatura sin disminuir el rendimiento.

185 Ejemplo 1:

Para la reacción se utiliza como reactor un tubo vertical de acero resistente al calor, con un revestimiento de níquel. Tiene una longitud de 3.300 mm y un ancho interior de 52 mm. Los componentes de la reacción, cloro y compuestos orgánicos, se introducen a temperatura ambiente en el extremo inferior del reactor, mediante bombeo. La mezcla de la reacción se extrae por la parte superior del reactor. En este lugar se encuentra también una válvula de expansión, con cuya ayuda se mantiene la presión en el reactor a 80 atmósferas manométricas. Los gases distendidos de la reacción se enfrían primeramente en separadores sin presión, y después se condensan en trampas de condensación. El caldeo del reactor se realiza mediante dos calefacciones envolventes eléctricas. La calefacción envolvente inferior, que llega hasta la altura de 1.000 mm, se caldea como máximo a 250° C; la temperatura se mide con un termoelemento interior. Este trayecto, que comprende un volumen de reactor de 2 l, representa la zona de la reacción previa. La calefacción envolvente superior se ajusta de tal modo, que la temperatura interior del reactor asciende a 590 hasta 600° C; este trayecto, que comprende un volumen de

190

195

200

205



375973

4,6 l, representa el reactor principal.

Antes de efectuarse el caldeo se cargan en esta instalación 2 kg. de hexaclorobenzol. Una vez que entonces el reactor previo ha sido puesto por las calefacciones eléctricas envolventes a las temperaturas indicadas más arriba, se da comienzo a bombear los componentes de la reacción. Por cada hora se emplean:

210

Benzol 475 g = 6,1 moles

Cloro 9.959 g = 140 moles = 53 % de exceso

215

Después de un tiempo de reacción de 5 horas existían en el reactor condiciones de temperatura, presión y flujo constantes. En el separador previo, exento de presión y hecho en forma de recipiente vacío de 10 l de capacidad y sin refrigeración especial, se separó el hexaclorobenzol. En 6 trampas de condensación a baja temperatura consecutivas, refrigeradas a aproximadamente -60° C, se separaron tetracloruro de carbono, cloro y vestigios de hexaclorobenzol. El ácido clorhídrico no se condensó. Después de extraído el exceso de cloro mediante destilación, lo que puede realizarse de manera continua, se obtuvieron a la hora, junto con el producto procedente del separador previo:

220

225

5.320 g de tetracloruro de carbono

95,5 g de hexaclorobenzol,

lo que corresponde a una transformación del benzol en 94,4 % de tetracloruro de carbono y en 5,35 % de hexaclorobenzol. El

230



375973

rendimiento por espacio y tiempo asciende a 1,155 g de tetracloruro de carbono por l espacio de reacción y por hora.

Ejemplo 2:

Se trabaja a la misma temperatura que en el ejemplo
235 1 y en condiciones iguales de temperatura y presión, si bien
no se carga ningún hexaclorobenzol, sino que después del caldeo se bombean en la instalación durante una hora

78 g de benzo

y 1.700 g de cloro.

240 Al cabo de este tiempo se ajustan las bombas a un caudal más
alto, de modo que las cantidades empleadas se corresponden con
las del ejemplo 1. Por el método de tratamiento de más arriba
se obtienen a la hora, a partir de 460 g de benzol y 9.000 g
de cloro

245 5.180 g de tetracloruro de carbono = 95,1 % de transforma
ción

81 g de hexaclorobenzol = 4,8 % de transforma
ción.

El rendimiento por espacio y tiempo asciende a 1.125 g/l hora.

250 Ejemplo 3:

Se trabaja en la misma instalación que la del ejemplo
1 y a la misma temperatura de 600° C en el reactor principal.
La presión en el reactor se mantuvo a 240 atmósferas manométricas. Después se bombean durante 1 hora

255 78 g de benzol

375973

20 E



y 1.700 g de cloro.

Al cabo de este tiempo se aumenta el caudal de las bombas hasta

1.320 g/hora de benzol = 16,9 moles

260 y 26 kg/hora de cloro = 367 moles = 44 % de exceso.

Después del tratamiento ulterior usual se obtienen

14,7 kg/hora de tetracloruro de carbono

280 g/hora de hexaclorobenzol.

265 Ello corresponde a una transformación del benzol en tetracloruro de carbono en 93,8 % de la teoría, y de 5,8 % de la teoría en hexaclorobenzol. El rendimiento por espacio y tiempo asciende a 3.200 g de tetracloruro de carbono/l de espacio de reacción/hora.

Ejemplo 4:

270 Se trabaja lo mismo que en el ejemplo 2, bombeando - en la primera hora de servicio únicamente 78 g de benzol y - aproximadamente 1.700 g de cloro. A continuación, y a temperaturas de 650 - 660° C en el reactor, se bombean a la hora - - 1.100 g de una mezcla de

275 5,5 % de benzol

94,5 % de monoclorobenzol

y 14,5 kg de cloro (- 45 % de exceso)

280 Se obtiene 8.450 g de tetracloruro de carbono/hora, lo que corresponde a una transformación de 92 %. Los 8 % restantes de la mezcla se transforman en hexaclorobenzol. El rendimiento de



375073

espacio y tiempo es de 1.835 g/l.hora.

Ejemplo 5:

285 Se trabaja lo mismo que en el ejemplo 2, pero en la primera hora de servicio se bombean, a 650 - 660° C de temperatura del reactor, 110 g de una mezcla de

5, 5 % de benzol

94,5 % de monoclorobenzol

y 14,5 kg de cloro.

290 al cabo de una hora se aumenta exclusivamente la cantidad de la mezcla de benzol-monoclorobenzol, y se mantiene constante la cantidad de cloro. Se obtienen los mismos rendimientos - que han sido citados en el ejemplo 4.

Ejemplo 6:

295 Se trabaja lo mismo que en el ejemplo 2, bombeándose en la primera hora de servicio, a una temperatura interior del reactor de 660° C, 80 g de una mezcla a base de

3,9 % de benzol

13,6 % de monoclorobenzol

26,0 % de o-diclorobenzol

300 0,1 % de m-diclorobenzol

45,7 % de p-diclorobenzol

10,3 % de una mezcla de isómeros de triclorobenzol

0,4 % de una mezcla de isómeros de tetraclorobenzol

y 9,6 kg de cloro.

305 Al cabo de una hora se mantiene invariable la dosis de cloro,

375973



pero se aumenta la cantidad de la mezcla de hidrocarburos bombeada a 765 g/hora. Por el método de tratamiento ulterior más arriba descrito se obtienen a la hora:

- 310 5.660 g de tetracloruro de carbono = 93 % de transformación.
- 107 g de hexaclorobenzol = 6,9 % de transformación.

El rendimiento por espacio y hora es de 1.230 g/1.hora.

Ejemplo 7:

- 315 Se trabaja en la misma instalación y bajo la misma presión que en el ejemplo 1, si bien a una temperatura interior de 600° C. Se comienza la cloración bombeando durante una hora 79 g de benzol y aproximadamente 2,5 kg de cloro. Al cabo de este tiempo se varían las cantidades empleadas a - - -
- 320 1.410 g a la hora de una mezcla a base de
 - 20 % de benzol
 - 40 % de 1,2-dicloroetano
 - 40 % de 1,1,2-tricloroetanoy 12 kg de cloro.

- 325 Después de un tratamiento ulterior análogo al del ejemplo 1 - se obtienen

5.730 g/hora de tetracloruro de carbono
187 g/hora de hexaclorobenzol.

- 330 Esto corresponde a una transformación total del producto empleado de 89,8 %. Si se supone que los compuestos alifáticos -



375973

se han transformado en un 100 % en tetracloruro de carbono, en tonces la transformación del benzol es de 80,3 %. 18,4 % del benzol han sido transformados en hexaclorobenzol y pueden ser vueltos a emplear de nuevo si se trabaja en ciclo.

335 Ejemplo 8:

En la misma instalación del ejemplo 1, a 80 atmósferas manométricas de presión y a una temperatura de 600 - 610^o C, en el lugar más caliente del reactor se vierten durante una hora

- 340 90 g de una mezcla a base de:
- 5,0 % de benzol
- 9,5 % de tetracloruro de carbono
- 60,8 % de hexacloroetano
- 1,9 % de pentacloroetano
- 345 18,0 % de tetracloroetileno
- 4,8 % de tricloroetileno
- y 6,0 Kg de cloro.

La mezcla se mantiene a 75 - 80^o C a efectos de impedir una cristalización en las conducciones. El cloro se enfría delante de la bomba de presión a -12^o C y, una vez elevada la presión a 80 atmósferas manométricas, penetra en el reactor previo a aproximadamente 0^o C.

350 Al cabo de dos horas se aumenta la cantidad de la mezcla empleada, mezclada previamente, a 2.860 g/hora. La cantidad de cloro permanece invariable. Al cabo de un tiempo de

375973



funcionamiento de 6 horas eran constantes las condiciones de la reacción. La temperatura en el reactor previo era de - - 190 - 200° C medida 10 cm después de juntarse los componentes de la reacción. La temperatura de la pared del reactor -
360 previo en este lugar ascendió a 140 - 150° C.

Una separación de los productos de la reacción de - la manera descrita en el ejemplo 1 proporcionó:

5.120 g/hora de tetracloruro de carbono

146 g/hora de hexaclorobenzol

365 Como el producto derivado hexaclorobenzol procede en su, desde luego mayor parte, del benzol, asciende la transformación del benzol en tetracloruro de carbono a 72 %. La transformación de los hidrocarburos clorados es entonces de 100 %. Como rendimiento por espacio y tiempo se pueden calcular 1.110 g/l.
370 hora.

Ejemplo 9:

La reacción conforme al ejemplo 8 se repite a una - presión de 260 a 280 atmósferas manométricas, en las mismas relaciones de temperatura. Las cantidades empleadas de la -
375 mezcla de hidrocarburos y de cloro se triplican. Se obtienen

15,3 kg/hora de tetracloruro de carbono

y 450 g/hora de hexaclorobenzol.

Si se calcula la transformación de los hidrocarburos clorados en un 100 %, entonces la transformación del benzol
380 es de 70 %.



375973

El rendimiento por espacio y tiempo es de 3.320 g de tetracloruro de carbono/litro.hora.

385 Esta patente de invención se corresponde a la deposi-
tada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P
19 04 425.8 y tiene la prioridad de fecha 30 de Enero de 1.969
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-
tatuto sobre la 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

= = = = =

390 1.) Un procedimiento para la obtención continua de -
tetracloruro de carbono mediante la reacción de benzol o una
mezcla de benzol con hidrocarburos aromáticos o alifáticos -
sustituidos por cloro, con cloro, caracterizado porque los pro-
ductos empleados son hechos fluir a presiones superiores a 20
395 atmósferas manométricas, primeramente a entre 100 y 350º C, -
por una etapa de reacción previa llena de hexaclorobenzol lí-
quido o de una solución de hexaclorobenzol, a continuación de
lo cual son transformados en una segunda etapa de reacción, -
en la fase gaseosa y bajo la misma presión y a temperaturas -
400 de entre 350 y 800º C, en tetracloruro de carbono.

2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindica-
ción 1, caracterizado porque se trabaja en una gama de presio-
nes comprendida entre 80 y 300 atmósferas manométricas.

405 3.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado por que la temperatura en la zona de la reac



375073

ción principal se mantiene a 550° hasta 700° C.

4.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque al principio y/o durante el tiempo de la reacción se produce el hexaclorobenzol en la propia etapa de la reacción previa.

410

Esta Memoria consta de dieciocho hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 28 de Enero de 1.970