

378910

378910



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 CARBONO
PARTIENDO DE SUSTANCIAS BITUMINOSAS"

Memoria descriptiva

Es conocido el procedimiento de transformar con
cloro en tetracloruro de carbono, a elevada temperatura, hi-
drocarburos aromáticos o alifáticos.

5 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la
obtención de tetracloruro de carbono, caracterizado por trans



378910

10 formarse con cloro, a temperaturas y presiones comprendidas entre 500 y 800° C. y respectivamente entre 50 y 700 atmósferas relativas, alquitrán de hulla o de lignito, o productos y residuos obtenidos de ellos por destilación, o residuos de la destilación de petróleo.

15 Los alquitranes de hulla o de lignito y los residuos de la destilación del petróleo son utilizables sólo con dificultad como tales. Para su aprovechamiento técnico, tienen que ser descompuestos en las sustancias puras mediante complicadas operaciones, y los residuos que así se formaban -como la pez, el betún o asfalto- servían hasta aquí, ante todo, como masas adhesivas y para la construcción de carreteras. El nuevo procedimiento ofrece, por el contrario, la posibilidad de obtener de ellos un producto valioso como el tetracloruro de carbono, cuyas múltiples posibilidades de empleo, por ejemplo como disolvente o como producto orgánico intermedio, son conocidas.

25 La reacción es sorprendente por cuanto, como sólo se sabía hasta aquí, el carbono en forma de carbón y respectivamente de cok no podía ser transformado en tetracloruro de carbono sino a temperaturas mucho más elevadas, y precisamente superiores a 1100° C., y preferiblemente de hasta 1500° C.

30 También entonces, las conversiones seguían siendo mínimas, de modo que había que añadir azufre o compuestos

- 8 - 378910



sulfúricos. También en estos casos, había sin embargo que emplear temperaturas superiores a los 1000° C., siendo para ello prácticamente de considerar sólo un calentamiento por arco voltaico, resultando además los productos finales con un gran contenido de azufre. Por consiguiente, no era de prever que, por ejemplo, la pez de alquitrán de hulla u otros productos residuales similares de muy grande contenido de carbono pudieran ser transformados en forma ampliamente cuantitativa en tetracloruro de carbono a temperaturas de trabajo inferiores en varios cientos de grados a las del procedimiento hasta aquí conocido.

Los productos de carga del presente procedimiento son cloro elemental y alquitrán de hulla o de lignito, o productos obtenidos de ellos por destilación, como por ejemplo aceite de naftalina, aceites de alquitrán, aceite de antraceno, residuos de antraceno y residuos como la pez de alquitrán. El alquitrán puede ser de distinto origen, procediendo por ejemplo de la hulla o del lignito en la obtención de cok, u obtenido en la producción de carbón vegetal. Asimismo pueden emplearse los residuos de la destilación del petróleo, Tales residuos son conocidos en la literatura y en el comercio, por ejemplo, con el nombre de betún, asfalto, cera mineral, etc. Los productos de carga del procedimiento según la invención son aquellos productos de la destilación del alquitrán que hierven, a presión normal, a más de 100° C. Sin embargo, se emplean

378910



60 con preferencia aquellos que hierven a más de 215^o C., como
por ejemplo la naftalina, el fenantreno, fluoroantreno, pi-
reno, acenaftileno, fluoreno, criseno, antraceno, carbazol
y metilnaftalina. A los residuos mencionados anteriormente
65 pertenecen también componentes no destilables, como por
ejemplo los productos de cracking que se han formado por
descomposición durante la destilación, y también sustancias
del tipo del cok. En general, se trata de un pluralidad de
compuestos que, en un análisis elemental sumario, revelan
65 menos de un átomo de hidrógeno por cada átomo de carbono.

Según el tratamiento preliminar del alquitrán, los
productos de carga pueden contener también cantidades consi-
derables de compuestos alifáticos o cicloalifáticos. Todos
los compuestos anteriormente mencionados pueden ser emplea-
70 dos en proporciones de mezcla cualesquiera para la reacción
según la invención.

La reacción es ejecutada en un recipiente a pre-
sión previsto, por ejemplo, a modo de reactor tubular, y que
puede contener un revestimiento de níquel. En la mayoría de
75 los productos de carga, la reacción es exotérmica, a pesar
de lo cual puede eventualmente ser necesario calentar de al-
gún modo el reactor. Para ello, se prefiere particularmente
un calentamiento eléctrico de la pared del reactor tubular.

Las temperaturas en el reactor tienen que estar
80 comprendidas entre 50^o y 800^o C., y preferiblemente entre

378910



500° y 700° C. Las temperaturas indicadas se refieren al interior del reactor y al punto más caliente del mismo. Eventualmente, es conveniente conducir los componentes de la reacción a través de una zona de reacción preliminar, antes de introducirlos en la zona más caliente de reacción principal. La zona de reacción preliminar tiene que tener una temperatura comprendida entre 50° y 500° C., y preferiblemente entre 100° y 300° C. Esta clase de conducción de la reacción ofrece la ventaja de permitir, en el caso de procesos exotérmicos, un lento comienzo de la cloración de los productos de carga. Además, se puede llenar la zona de reacción preliminar de un líquido orgánico de elevado punto de ebullición y altamente clorado, en el cual se verifica luego la reacción inicial del cloro con los productos de carga. Como tales líquidos, son de considerar con preferencia el hexa clorobenceno o el hexacloroetano.

La introducción dosificada de los componentes de la reacción en el reactor es ejecutada con preferencia en forma líquida, mediante bombas. El cloro es fácil de licuar a una presión preliminar mínima, y de bombear en esta forma. Los residuos del tipo del alquitrán, y respectivamente de la pez, tienen que ser precalentados para que se encuentren en forma líquida o semilíquida y puedan ser impelidos por bombas.

La presión de la reacción es producida por bombas



y tiene que ser de 50 a 700 atmósferas relativas, prefiriéndose el campo de presión comprendido entre 100 y 300 atmósferas relativas.

110 La reacción puede ser ejecutada de manera continua o discontinua. En caso de reacción continua, la presión en el reactor es mantenida, funcionando las bombas del producto de carga, por una válvula de expansión. Los productos de reacción expandidos, constituidos esencialmente por tetracloruro de carbono, cloro y un poco de ácido clorhídrico,
115 son separados por procedimientos conocidos, por ejemplo por destilación. El cloro puede ser conducido en circuito.

Convenientemente, se emplea el cloro en un exceso comprendido preferiblemente entre el 40 y el 400% en peso de la cantidad del producto de carga. Las conversiones de
120 los productos de carga en tetracloruro de carbono están comprendidas - según la fracción, la presión, la temperatura y la cantidad tratada empleadas - entre el 70 y el 99%. Los porcentajes que faltan para llegar a 100 están constituidos en casi todos los casos por hexaclorobenceno o hexacloroetano.
125 Ambos productos no deben considerarse productos secundarios, sino productos intermedios, porque pueden ser devueltos al circuito de la reacción y ser transformados así en tetracloruro de carbono. Resulta de ello que los rendimientos son prácticamente cuantitativos si se adopta una reacción
130 continua con circulación de los productos secundarios.



El tetracloruro obtenido se encuentra en forma ya muy pura en el procedimiento de la invención. Para llevarlo a un contenido de impureza inferior a 100 p.p.m., basta una simple destilación para purificarlo de cantidades mínimas de productos secundarios.

Ejemplo 1

En un tubo de níquel cerrable a rosca, de un diámetro interior de 1 cm y una longitud interior de 50 cm, se cargan: 10 g de cloro,

1 g de un residuo de pez procedente de la destilación de alquitrán de hulla que revela a un análisis elemental un 94% de hidrocarburo y un 4,29% de hidrógeno. La relación molar H : C es 0,547 : 1. El producto tiene su punto de ablandamiento a 161^o C. y contiene un 53,1% de cok.

Se calienta el tubo de níquel a 600^o C. durante una hora. La presión interior es, entonces, de aprox. 120 atmósferas relativas. Después del enfriamiento y de la evaporación del cloro en exceso y del ácido clorhídrico que se ha formado, se obtienen:

5,5 g de tetracloruro de carbono y un producto sólido de color gris claro, constituido por 0,3 g de hexaclorobenceno y 0,01 g de hexacloroetano. El producto de carga se ha transformado, pues, en una mezcla constituida en un 94,7% de tetracloruro de carbono,

5,1% de hexaclorobenceno,

0,2% de hexacloroetano.

378910²² 670



Ejemplo 2

Se emplea para la transformación un tubo de reacción, dispuesto verticalmente, de acero fino para una presión nominal de 1600 atmósferas relativas y provisto de un revestimiento de níquel. Su longitud es de 3.300 mm, su diámetro exterior es de 89 mm y su diámetro interior es de 40 mm. Mediante un calentamiento diferencial, se divide el tubo de reacción en una zona de reacción preliminar y en una zona de reacción principal. El calentamiento eléctrico de la parte inferior de la envoltura, que rodea el tubo de reacción en una longitud de 1.100 mm, calienta a una temperatura máxima de 250° C. Se mide la temperatura con un termoelemento interior. Este trozo, de una capacidad de 1,4 litros, constituye la zona de reacción preliminar. El calentamiento eléctrico de la zona superior de la envoltura es regulado de modo que la temperatura interior del reactor, medida con un termoelemento desplazable, es de 600° C. Este trozo, que tiene una capacidad de 2,7 litros constituye la zona de reacción principal. El rendimiento por espacio y tiempo es calculado con referencia a este volumen. Los componentes de la reacción cloro y compuestos orgánicos son bombeados a temperatura ambiente y en forma líquida mediante una bomba de émbolo, en el extremo inferior del reactor. La mezcla de la reacción es extraída por la cabeza del reactor y enfriada a cerca de 250° C. en un refrigerador revestido de níquel. En el extremo del refrigerador se encuentra la válvula



378910

de expansión con cuya ayuda se mantiene en el reactor la presión deseada. Los gases expandidos son enfriados primero por un separador preliminar sin presión, previsto en forma de recipiente vacío de una capacidad aproximada de 10 litros y sin enfriamiento especial. En este recipiente, se separa prácticamente todo el hexaclorobenceno. El gas de la reacción es enfriado luego en un serpentín a cerca de -75°C ., condensándose el tetracloruro de carbono y el cloro. El ácido clorhídrico no condensado es medido con un contador de gas y analizado en cuanto a la eventual presencia de cloro arrastrado.

En este reactor, se bombean cada hora:

12,2 kgs de cloro,

1,04 kgs de un residuo de pez de la destilación de alquitrán

de hulla, que un análisis elemental revela como conteniendo un 94,1% de hidrocarburo y un 5,86% de hidrógeno. La relación molar H : C es de 0,747 : 1. El producto tiene su punto de ablandamiento a 120°C .

Por lo tanto, el recipiente, los conductos y la bomba tienen que ser calentados con aceite de 130°C ., para que el residuo de pez quede líquido. La presión en el reactor es mantenida sobre 250 - 300 atmósferas relativas.

Se obtiene cada hora :

6,9 kgs. de tetracloruro de carbono,

0,154 kgs. de hexaclorobenceno, y

0,011 kgs. de hexacloroetano.



378910

210 El producto de carga ha sido, pues, convertido en un 97,6% en tetracloruro de carbono, 2,2% en hexaclorobenceno, y en un 0,2% en hexacloroetano.

Después de un tiempo de trabajo de 100 horas, se obtuvo la misma cantidad de productos de reacción. Por consiguiente, el rendimiento por espacio y tiempo es de 2,560 g de tetracloruro de carbono cada litro de espacio de reacción y hora.

215 Esta Patente de invención se corresponde a la depositada en Alemania (República Federal Alemana) con el número P 19 20 848.1 y tiene prioridad de fecha de 24 de Abril 1969, por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión de París.

REIVINDICACIONES

225 1). Procedimiento para la obtención de tetracloruro de carbono, caracterizado por transformarse con cloro alquitrán de hulla o de lignito, o productos y residuos obtenidos de los mismos por destilación, o residuos de la destilación de petróleo, a temperaturas comprendidas entre 50º y 800º C. y a presiones comprendidas entre 50 y 700 atmósferas relativas.

230 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse el cloro en un exceso del 40 al 400% en peso, referido a la cantidad del producto de carga.

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por



emplearse, como productos de carga, sustancias o mezclas de sustancias cuyo análisis elemental sumario revela menos de un átomo de hidrógeno por átomo de carbono.

235 4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como productos de carga, aceite de naftalina, aceite de alquitrán, aceite de antraceno, residuos de antraceno, pez de alquitrán, betún, asfalto y cera mineral, o sus mezclas.

240 5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por emplearse como productos de carga, naftalina, fenantreno, fluo- rantreno, pireno, acenaftileno, fluoreno, criseno, antraceno, carbazol y metilnaftalina, o sus mezclas.

6). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRACLORURO DE CARBONO PARTIENDO DE SUSTANCIAS BITUMINOSAS".

245 Esta Memoria consta de once hojas foliadas y mecano- grafiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid 22 de Abril de 1970