



P. - 52.168

OZ 71056

Span.

400460

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 7-2-75

Int. Cl. C 07 B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS CLORADOS OR
GANICOS"

(Clase Internacional C07c)

4.10.72

- 1 -



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de compuestos orgánicos clorados líquidos, en el cual resultan en menor cantidad que hasta ahora subproductos de mayor grado de cloración. El procedimiento es especialmente apropiado para la preparación de hidrocarburos clorados con 2 hasta 6 átomos de carbono.

Es sabido por ejemplo clorar hidrocarburos tanto en fase gaseosa a temperaturas por encima de 280°C como también en fase líquida en el margen de temperaturas entre 20°C y el punto de ebullición de la sustancia que ha de ser sometida a cloración.

Ambos procedimientos tienen la desventaja de que se forman en grado indeseable subproductos de mayor grado de cloración, que deben ser separados por destilación. Estos productos, con frecuencia, sólo pueden ser separados entre sí por fraccionamiento con mucha dificultad. Desde luego, la formación de subproductos de mayor grado de cloración puede evitarse interrumpiendo prematuramente la cloración, pero entonces se debe tratar conjuntamente con la carga una porción indeseable de productos previos que no han reaccionado. O bien, en caso contrario se realiza la cloración de tal modo que los productos de cloración deseados se presentan con un rendimiento óptimo y se aceptan los



subproductos de mayor grado de cloración.

También en el procedimiento de la memoria de publicación alemana 1.468.101 se efectúa la cloración por debajo de la temperatura de ebullición del compuesto que ha de ser clorado y se lleva a cabo esta cloración sólo hasta que en la fracción de co-
5 las de la columna, además del producto clorado, exista todavía una cantidad de producto empleado que no ha reaccionado tal que éste producto de colas debe
10 ser retirado continuamente y sometido a una destilación fraccionada. Los compuestos que pasan por la parte superior de la columna de fraccionamiento situada seguidamente son introducidos de nuevo en la columna de reacción.

15 Se ha encontrado ahora un procedimiento de cloración que está caracterizado porque se hace reaccionar con cloro en una torre de rociado el compuesto que ha de ser clorado, a su temperatura de ebullición y/o a temperaturas que se encuentran hasta
20 25°C por encima o por debajo de esta temperatura de ebullición, de tal modo que el compuesto clorado deseado sale hacia abajo de la zona de cloración, mientras que el cloro circula hacia arriba en sentido contrario a la dirección de salida.

25 Con este modo de trabajo se logra que el



compuesto clorado pueda abandonar con rapidez la zona de reacción antes de que reaccione ulteriormente para formar compuestos de mayor grado de cloración. Además se logra que el calor de reacción sea evacuado eliminando por destilación desde la zona de reacción los productos de bajo punto de ebullición. Estos, después de su condensación, son clorados en un condensador colocado por encima de la cámara de reacción durante el rociado hacia abajo a través de la zona de cloración hasta que han alcanzado el grado de cloración deseado. En la parte superior y en la parte inferior de la torre de rociado pueden estar dispuestas zonas de fraccionamiento en las cuales ya puede tener lugar una separación de los componentes de reacción.

Por debajo de la torre de rociado se encuentra un recipiente colector para el producto de cloración saliente, que es mantenido a la temperatura de ebullición, con lo cual en la parte de fraccionamiento de la columna se logra una separación de subproductos conjuntamente arrastrados.

En la torre de rociado, que puede estar estructurada en forma de una columna, se encuentran orificios de entrada para cloro y eventualmente para productos de partida así como para los aparatos indicadores para control de la presión y de la temperatura. Por



encima de la columna se dispone un condensador convenientemente con dispositivo distribuidor, en el cual pueden ser condensados los gases de reacción.

5 Para evitar cloraciones excesivas en las zonas de cloración, es favorable que el cloro sea introducido en la cámara de reacción por varios lugares, dividido lo más finamente que sea posible. Como cámara de reacción se entiende en el presente caso aquella parte de la torre de rociado en la cual se encuentra la
10 parte principal de los productos que han de ser clorados. La temperatura interior de ésta se encuentra habitualmente en el margen entre aproximadamente 25°C por debajo y 25°C por encima de la temperatura de ebullición del compuesto que ha de ser clorado.

15 Con ayuda del presente procedimiento es posible clorar un producto de partida pasando por varias etapas de cloración hasta llegar al compuesto clorado deseado, cuyo grado de cloración puede ser más elevado en varias etapas que el del producto de partida.
20 En este caso, de modo correspondiente al esquema de temperaturas en el recipiente colector y en la torre de rociado, se pueden controlar mejor las diversas etapas de la cloración que por ejemplo en el caso de la cloración en fase líquida, dado que los productos de cloración, antes
25 de la siguiente etapa de cloración, se escurren o salen

10067



de la correspondiente zona de cloración antes de que se formen productos con mayor grado de cloración.

Se puede prolongar la permanencia de los compuestos a clorar en la zona de reacción rellenando la columna con cuerpos de relleno inertes, por ejemplo 5 esferas de vidrio o anillos Raschig, con lo cual ya tiene lugar en la torre de rociado un efecto de rectificación. Si se emplean cuerpos de relleno catalíticamente activos, por ejemplo anillos Raschig de hierro, se favorece además de ello la cloración por adición. 10

Sin embargo, también es posible llevar a cabo la cloración en una torre de rociado que no está rellena con los cuerpos de relleno, sin que al tiempo que se obtienen buenos rendimientos de los deseados productos de cloración suba excesivamente la proporción de 15 productos con mayor grado de cloración.

El presente procedimiento puede llevarse a cabo tanto de modo continuo como también de modo discontinuo. En el modo de trabajo continuo los productos de 20 partida que han de ser sometidos a cloración son incorporados convenientemente en la torre de rociado en una cantidad tal que la temperatura permanece constante en el recipiente colector y el producto clorado es retirado desde la parte inferior del recipiente colector, a 25 causa de su mayor densidad, en la misma cantidad en que

400000



se agrega producto de nueva aportación a la torre de rociado. El producto clorado retirado puede ser conducido inmediatamente al tratamiento ulterior, ya que no contiene ni cloro disuelto ni ácido clorhídrico formado durante la cloración. Si como productos de cloración resultan tetracloroetanos, éstos pueden ser llevados directamente al desdoblamiento térmico para la preparación de tricloroetileno y, a causa del pequeño contenido de subproductos (1,1,2-tricloroetano y pentacloroetano), no necesitan ser sometidos a ninguna destilación previa.

Como productos de partida a someter a cloración son apropiados tanto hidrocarburos saturados como también hidrocarburos insaturados, así como sus productos de cloración, siempre que el grado de cloración sea menor que el grado de cloración del producto final deseado.

Cuando en el caso de productos de partida insaturados se debe efectuar una cloración por adición, se trabaja preferiblemente en presencia de cloruros metálicos conocidos como catalizadores.

La cloración por sustitución en el caso de utilización de hidrocarburos saturados, eventualmente clorados, se lleva a cabo convenientemente con simultánea irradiación con un manantial luminoso rico



en energía, por ejemplo con tubos neón o lámparas de ultravioletas.

5 Sin embargo también es posible someter a una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados, eventualmente clorados, a reacción tanto por adición como también por sustitución en presencia de catalizadores y con irradiación, cuando el producto de cloración deseado debe ser un hidrocarburo clorado saturado.

10 En el caso de utilización de hidrocarburos gaseosos como productos de partida, por ejemplo etileno, se procede convenientemente alimentando el etileno en la parte inferior de la torre de rociado y distribuyendo el cloro a una altura correspondientemente más elevada por encima de la torre.
15 En este caso se disuelve suficiente cantidad de cloro en el producto de cloración que pasa a reflujo. Este llega de este modo en forma disuelta a la cámara de reacción del etileno, de modo que disminuyen las desventajas de una reacción gaseosa entre
20 etileno y cloro. En el caso de este modo de trabajo la torre de rociado es rellena preferiblemente con cuerpos de relleno inertes.

25 Además de hidrocarburos e hidrocarburos clorados pueden ser sometidos a cloración de



acuerdo con el presente invento también otros compuestos alifáticos y aromáticos, tales como por ejemplo ácido acético glacial, benceno o fenol.

En general, para la iniciación de la
5 reacción el producto de partida es cargado en el recipiente colector y es calentado hasta ebullición. Después de la iniciación del reflujo desde el condensador comienza la adición de cloro por la parte inferior de la columna. La temperatura en el re-
10 cipiente colector se continúa manteniendo en el punto de ebullición del líquido; y aumenta lentamente a causa del aumento de productos de cloración de mayor punto de ebullición. Tan pronto como éste ha llegado aproximadamente al punto de ebullición del
15 deseado producto de cloración, se comienza, en el caso del procedimiento continuo, con la adición de producto de partida de nueva aportación a la torre de rociado. Esta temperatura de reacción es mantenida y ajustada luego con la cantidad del produc-
20 to de partida añadido. El ácido clorhídrico que resulta en la cloración por sustitución, así como el gas de desdoblamiento eventualmente resultante salen a través del condensador. Si al mismo tiempo se desean varios productos de cloración, por ejemplo
25 1,1,2-tricloroetano y los tetracloroetanos, el



000-00

1,1,2-tricloroetano puede ser retirado por la parte superior de la columna y los tetracloroetanos pueden ser retirados por la parte inferior de la columna.

5 El procedimiento puede llevarse a cabo tanto a la presión normal como también a presión elevada.

10 Mediante el procedimiento de acuerdo con el invento, de cloración en torre de rociado solamente en una columna, se ahorra en consumo de energía en relación con los procedimientos hasta ahora conocidos, se aprovecha mejor el calor de reacción y se necesita menos cantidad de agente de refrigeración. El espacio ocupado necesario es menor y
15 se evitan gastos adicionales de trabajo y de conservación.

Ejemplos 1 y 2. (Ejemplos comparativos de cloración en fase líquida).

20 El recipiente de cloración para la cloración en fase líquida consiste en un tubo de vidrio vacío, cerrado por abajo, de 30 mm de diámetro y 1.500 mm de longitud, con entrada para cloro por la
25 parte inferior, con posibilidad de medición de la



temperatura, con condensador con distribución a reflujo y baño calefactor regulable. Un tubo de neón de 1.000 mm de longitud a una distancia de 100 mm del tubo de vidrio ilumina la cámara de reacción. En este recipiente se calientan a ebullición 250 ml de 1,2-dicloroetano y se mezclan con cloro. La cantidad añadida de cloro era de 52 litros/hora (o de 18 litros/hora en el Ejemplo 2). La altura de reacción del líquido sube, por la formación de cloruro de hidrógeno, hasta aproximadamente 1000 mm. Esta altura de reacción corresponde a la altura de reacción de la cloración en torre de rociado descrita en los siguientes Ejemplos de acuerdo con el invento. Los resultados de los ensayos están recopilados en la Tabla 1.

15

Ejemplos 3 y 4. (Procedimiento de acuerdo con el invento)

El recipiente de cloración para la cloración en torre de rociado consiste en un matraz de tres bocas susceptible de ser calentado, con una capacidad de 500 ml, con termómetro y dispositivo de retirada. Sobre este matraz está colocado un tubo de vidrio de 30 mm de diámetro y 1.000 mm de longitud, que está relleno con anillos Raschig de vidrio hasta 1.000 mm de altura y tie

25

409 469



ne colocado por encima de él un condensador con distribución a reflujo. Repartidos sobre el tubo de vidrio se encuentran orificios para introducción de cloro y de productos de partida así como para la medición de la temperatura. Una cinta calefactora regulable permite calentar el tubo. Un tubo neón de 1.000 mm de longitud a 100 mm de distancia ilumina sólo el tubo de vidrio, pero no el recipiente colector. En el recipiente colector se calientan a ebullición en cada caso 250 ml de 1,2-dicloroetano. Despues de la iniciación del reflujo se conecta la iluminación y se añade a la torre la cantidad prevista de cloro (52 litros/hora en el Ejemplo 3 o 18 litros/hora en el Ejemplo 4), hasta que en el recipiente colector reina la temperatura de ebullición del deseado producto de cloración. Los resultados de este modo de trabajo discontinuo de la cloración también están recopilados en la Tabla 1.

Una comparación de los dos Ejemplos 2 y 4 demuestra con claridad la superioridad del presente procedimiento en relación con el procedimiento conocido de la cloración en fase líquida: siempre que en la cámara de cloración penetren compuestos con un punto de ebullición que esté por debajo de 113°C (es decir el punto de ebullición del 1,1,2-tricloroetano) se obtiene 1,1,2-tricloroetano con un mayor rendimiento y con un contenido de producto de más alto nivel de ebullición muchísimo menor que en el



caso de la cloración en fase líquida. La presencia de los compuestos que hierven a temperatura más baja que el 1,1,2-tricloroetano se logró en este Ejemplo de modo sencillísimo, manteniendo el punto de ebullición de la fracción de colas en o por debajo de la temperatura de ebullición del 1,1,2-tricloroetano. Evidentemente también es posible lograr por otros medios conocidos que no llegue a la cámara de reacción nada de productos de cloración deseado eventualmente evaporado desde el recipiente colector, tal como por ejemplo mediante intercalamiento de una columna entre el recipiente colector y la cámara de cloración, o por otras medidas en cuanto a aparatos conocidas en el caso de la destilación selectiva.

El Ejemplo 4 muestra también que de igual modo se pueden obtener selectivamente los tetracloroetanos cuando se aumenta la temperatura de la fracción de colas hasta el punto de ebullición del 1,1,2,2-tetracloroetano, de manera que en la cámara de cloración existen predominantemente sólo compuestos con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del 1,1,2,2-tetracloroetano. Los rendimientos de tetracloroetanos, que son superiores a 70%, son considerablemente mejores que en el caso de la cloración en fase líquida, y en este producto de cloración deseado sólo ha resultado



8,5% de productos de más alto punto de ebullición indeseables, mientras que en el procedimiento de la cloración en fase líquida resulta más de 20% de productos de punto de ebullición más alto.

5 El Ejemplo 3 muestra además de ello que al subir la temperatura de la fracción de colas a temperaturas por encima del punto de ebullición del 1,1,2,2-tetracloroetano aumenta grandemente el rendimiento de pentacloroetano, de manera que también se puede obtener
10 selectivamente este producto de cloración, caso de que así se desea.

Ejemplo 5.

15 Se utilizó el mismo sistema de aparatos que en el Ejemplo 3, pero en lugar de 1,2-dicloroetano se emplearon 250 ml de una mezcla de cis-1,2-dicloroetileno y trans-1,2-dicloroetileno. Se trabajó de igual manera que en el Ejemplo 3, pero la corriente de cloro fue
20 aumentada algo, de modo que la cantidad de cloro introducido se encontraba algo por encima del límite de absorción del cloro en el dicloroetileno, y en el gas de escape apareció cloro.

Ya después de haber transcurrido una hora
25 la temperatura de la fracción de colas había subido a



144°C, y había reaccionado todo el dicloroetileno. El rendimiento se encontraba en 90,1% en peso del deseado 1,1,2,2-tetracloroetano, y sólo se había formado 4,3% en peso de pentacloroetano.

5

Ejemplos 6 y 7

Se procedió de modo análogo al Ejemplo 5, pero como material de partida se empleó una mezcla de 1,2-dicloroetano y 1,2-dicloroetilenos en una proporción ponderal de 1:1. La reacción, no obstante, se llevó a cabo en un caso sólo con cloruro de hierro como catalizador de sustitución conocido (Ejemplo 6) y en un segundo caso adicionalmente se efectuó además la iluminación con una lámpara neón. Los resultados están recopilados en la siguiente Tabla 2.

La Tabla muestra que el presente procedimiento no sólo se puede llevar a cabo en el caso de una cloración puramente por sustitución en presencia de catalizadores conocidos para ello, sino que es asimismo posible clorar simultáneamente por sustitución y por adición sin que haga alta la proporción de pentacloroetano y hexacloroetano en el caso de la deseada preparación de tetracloroetanos.



Ejemplo 8

Se utilizó el mismo sistema de aparatos que en el Ejemplo 3. En la parte inferior del tubo de vidrio se introdujo etileno con una velocidad de circulación de 16 litros/hora y por encima de esta conducción para etileno se introdujo cloro procedente de dos toberas o boquillas de introducción con una velocidad de circulación de 38 litros/hora. La zona de cloración fue también iluminada con luz neón. La temperatura de la fracción de colas fue mantenida constante en 136°C en el transcurso del ensayo, que duró cuatro horas, con el fin de obtener un rendimiento lo más elevado que fuese posible de tetracloroetanos. Ya después de haber transcurrido dos horas tenía el producto de colas la siguiente composición porcentual (% en peso), que sólo se modificó insignifican- temente a constancia de temperatura de la fracción de colas:

20	1,2-dicloroetano	0,0 % en peso
	1,1,2-tricloroetileno	7,7 % en peso
	1,1,1,2-tetracloroetano	35,7 % en peso
	1,1,2,2-tetracloroetano	44,4 % en peso
	Pentacloroetano	10,9 % en peso
25	Hexacloroetano	1,0 % en peso

AD 39



Tabla 1.

Ejemplo	Duración de la reacción (horas)					
	1	2	3	4	5	6
5 1) Temperatura de la frag ción de colas °C	.	110	123	134	.	.
Contenido de: (% en peso)						
1,2-dicloroetano	.	1,2	0,0	0,0	.	.
1,1,2-tricloroetano	.	47,7	9,0	0,7	.	.
10 1,1,1,2-tetracloroetano	.	20,6	28,8	18,8	.	.
1,1,2,2-tetracloroetano	.	22,1	25,3	9,2	.	.
Pentacloroetano	.	8,0	33,4	51,9	.	.
Hexacloroetano	.	0,2	3,4	19,3	.	.
15 2) Temperatura de la frag ción de colas °C
Contenido de: (% en peso)						
1,2-dicloroetano	50,5	39,0	19,0	4,7	0,2	0,0
1,1,2-tricloroetano	41,7	54,3	62,6	60,5	48,1	18,9
20 1,1,1,2-tetracloroetano	2,6	2,8	7,3	14,5	23,8	30,7
1,1,2,2-tetracloroetano	3,1	3,0	7,8	15,8	19,0	26,7
Pentacloroetano	0,8	0,4	1,0	3,3	8,4	19,8
Hexacloroetano	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,6

25



Tabla 1. (Continuación)

Ejemplo	Duración de la reacción (horas)						
	1	2	3	4	5	6	
5	3) Temperatura de la frag ción de colas °C	.	123	133	149	.	
	Contenido de: (% en peso)						
	1,2-dicloroetano	.	0,2	0,0	0,0	.	
	1,1,2-tricloroetano	.	51,7	7,6	0,2	.	
10	1,1,1,2-tetracloroetano	.	20,8	30,9	26,6	.	
	1,1,2,2-tetracloroetano	.	21,3	36,3	32,4	.	
	Pentacloroetano	.	5,8	22,5	36,8	.	
	Hexacloroetano	.	0,1	2,7	3,7	.	
15	4) Temperatura de la frag ción de colas °C	91	99	113	119	125	133
	Contenido de: (% en peso)						
	1,2-dicloroetano	66,3	33,0	6,5	3,6	0,0	0,0
	1,1,2-tricloroetano	30,5	61,4	80,4	71,2	45,2	18,5
20	1,1,1,2-tetracloroetano	1,5	2,4	5,4	11,2	23,7	32,6
	1,1,2,2-tetracloroetano	1,0	2,3	6,7	12,5	27,0	38,8
	Pentacloroetano	0,3	0,3	0,6	1,0	3,8	8,4
	Hexacloroetano	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1

25



Tabla 2.

		Duración de la reacción (horas)			
Ejemplo		1	2	3	4
5	6) Temperatura de la frag ción de colas °C	82	93	108	115
	Contenido de: (% en peso)				
	1,2-dicloroetano	61,6	38,8	29,0	24,3
10	1,1,2-tricloroetano	2,5	3,5	7,9	22,4
	1,1,1,2-tetracloroetano	0,5	0,2	0,1	0,4
	1,1,2,2-tetracloroetano	29,4	55,8	58,9	50,3
	Pentacloroetano	0,4	0,6	0,3	0,3
	Hexacloroetano	0,0	0,0	0,0	0,0
15	7) Temperatura de la frag ción de colas °C	120	134	142	149
	Contenido de: (% en peso)				
	1,2-dicloroetano	12,7	0,0	0,0	0,0
20	1,1,2-tricloroetano	26,0	12,4	4,9	0,5
	1,1,1,2-tetracloroetano	2,9	9,6	5,3	0,9
	1,1,2,2-tetracloroetano	51,6	63,4	49,7	60,3
	Pentacloroetano	1,8	11,0	39,4	37,6
	Hexacloroetano	0,0	0,1	0,5	0,6
25					



- REIVINDICACIONES -

5

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:

10

1.- Procedimiento para la preparación de com
puestos clorados orgánicos por cloración de las correspon
dientes sustancias de partida saturadas o insaturadas o sus
productos de cloración que tienen un grado de cloración
que es menor que el grado de cloración de los productos
15 finales, caracterizado porque se hacen reaccionar con clo
ro en una torre de rociado los productos que han de ser
sometidos a cloración a la temperatura de ebullición y/o
a temperaturas que se encuentran hasta 25°C por encima o
por debajo de estas temperaturas de ebullición, de tal
20 modo que los compuestos clorados salen hacia abajo de la
zona de cloración, mientras que el cloro circula hacia
arriba en sentido contrario a la dirección de salida.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque la torre de rociado está rellena con
cuerpos de relleno activos y/o inertes.

4.10.72

- 20 -



4301

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cloración se lleva a cabo como cloración por adición y/o como cloración por sustitución.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso de una cloración por adición se efectúa la cloración en presencia de cloruros metálicos conocidos como catalizadores.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el caso de una cloración por sustitución se efectúa la cloración con irradiación simultánea con un manantial luminoso.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cloro penetra en la torre de rociado a través de uno o más orificios de entrada con o sin gases de dilución en forma finamente dividida en los lugares en los que están presentes los compuestos que han de ser sometidos a cloración.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza cloro bruto procedente de celdas de electrolisis.

8.- Procedimiento para la preparación de compuestos clorados orgánicos.

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

4.10.72

- 21 -



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

Madrid, 29 DIC. 1972
P.A.

Alfonso de Eizaburu
Per rodem *[Handwritten signature]*

4.10.72
EAS.-