

REFa: USSN 298.348

COYC

Nº 419.695

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

RESIDENCIA: 1100 Superior Avenue, CLEVELAND, Ohio,

U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION

DE UN FTALONITRILO CLORADO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 298.348 del 17.10.72.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1 Los diversos ftalonitrilos clorados son extraordi-  
nariamente útiles por su actividad biológica, como se ha des-  
cubierto, por ejemplo, en la patente estadounidense número  
5 3.290.353. Además de los métodos descritos en esa patente,  
estos productos se preparan típicamente por reacción en fase  
de vapor de uno de los ftalonitrilos isoméricos con Cl<sub>2</sub> en  
presencia de una capa de catalizador, como se describe en la  
patente estadounidense 3.108.130. Aunque este último método  
10 se ha utilizado comercialmente una vez modificado para funcio-  
nar en lecho fluído, presenta diversos inconvenientes relati-  
vos a la descomposición de la alimentación orgánica a las  
temperaturas requeridas para la evaporación, eficacias de con-  
versión relativamente bajas, corrosión del equipo, ensucia-  
15 miento del reactor y de los conductos de alimentación a cau-  
sa de la reacción prematura de la mezcla alimentada y simila-  
res. Como la eficacia biológica de los ftalonitrilos clorados  
aconseja el uso de grandes cantidades, es necesario un proce-  
so eficiente para su producción.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Por lo tanto, un objeto de esta invención es pro-  
porcionar un procedimiento sencillo para la cloración eficien-  
te de los ftalonitrilos.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar un pro-  
ceso en lecho fluído para la producción de ftalonitrilos clo-  
rados.

Todavía otro objeto de la invención es proporcio-  
nar un procedimiento de este tipo en el que la recuperación  
y el reciclado del cloro que no ha reaccionado sea facilitada.

30 Estos y otros objetos resultarán evidentes para

1 los expertos en la técnica mediante la lectura de la memoria  
y reivindicaciones que siguen.

5 Ahora se ha encontrado un procedimiento para la  
producción de un ftalonitrilo clorado, cuyo procedimiento  
consiste en:

- 10 (a) introducir  $\text{Cl}_2$  gaseoso y un ftalonitrilo atomizado fundi-  
do en un lecho fluidificado de partículas de carbón acti-  
vo, mantenido a una temperatura comprendida entre  $300^\circ$  y  
15  $400^\circ\text{C}$ , siendo por lo menos la mayoría del cloro intro-  
ducido independientemente en el fondo del lecho y sir-  
viendo para fluidificarlo, introduciéndose el ftalonitri-  
lo en el lecho por encima del punto de introducción del  
 $\text{Cl}_2$ ;
- (b) hacer reaccionar el  $\text{Cl}_2$  y el ftalonitrilo citados hasta  
la cloración deseada del ftalonitrilo;
- (c) sacar como corriente gaseosa los productos de reacción,  
los subproductos y las sustancias que no hayan reacciona-  
do;
- 20 (d) poner en contacto dicha corriente gaseosa con una canti-  
dad de  $\text{CCl}_4$  líquido suficiente para desublimar práctica-  
mente la totalidad del ftalonitrilo clorado mientras se  
vaporiza prácticamente la totalidad del  $\text{CCl}_4$  y
- (e) recuperar el ftalonitrilo clorado solidificado en partí-  
culas.

25 Además, la corriente gaseosa que queda después de  
la desublimación puede ser lavada para separar los sólidos  
residuales, enfriada para recuperar el  $\text{CCl}_4$  y separada en  
 $\text{HCl}$  y  $\text{Cl}_2$ , siendo este último reciclado al reactor.

30 Las ventajas que se siguen del procedimiento ante-  
rior son numerosas. La introducción de ftalonitrilo fundido,

1 en lugar del ftalonitrilo evaporado más convencional, redu-  
ce considerablemente las pérdidas por descomposición ya que,  
en el caso del isoftalonitrilo por ejemplo, la diferencia de  
temperatura en juego es de unos 100°C. La introducción sus-  
5 tancialmente independiente del Cl<sub>2</sub> y del ftalonitrilo reduce  
materialmente la obturación de la placa distribuidora por los  
materiales prematuramente clorados. La desublimación con  
CCl<sub>4</sub>, que es químicamente inerte en este proceso, elimina los  
problemas de corrosión planteados por el agua en presencia de  
10 HCl. Además, el agua, que era el medio de desublimación ante-  
riormente empleado, tiene tendencia a hidrolizar al producto  
clorado reduciendo por lo tanto su pH a niveles frecuentemen-  
te inaceptables. El reciclo del Cl<sub>2</sub> que no ha reaccionado es  
una alternativa, evidentemente más atractiva que la absor-  
15 ción con cáustica frecuentemente practicada, que permite aumen-  
tar la eficiencia del cloro.

#### BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La figura es una representación esquemática de un  
procedimiento de esta invención que comprende la recuperación  
20 y reciclo del cloro que no ha reaccionado.

#### DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Aunque por comodidad la invención se describe aquí  
haciendo referencia a la cloración del isoftalonitrilo en te-  
tracloroisoflalonitrilo, se sobreentiende que el término "fta-  
25 lonitrilo" incluye también como sustancias reaccionantes al  
(orto)ftalonitrilo o al tereftalonitrilo, con las variacio-  
nes apropiadas de temperatura debidas a las diferencias entre  
los puntos de fusión y ajustando la relación de alimentación  
Cl<sub>2</sub>:ftalonitrilo, puede obtenerse un material clorado infe-  
30 rior, por ejemplo un dicloroflalonitrilo.

1                    Refiriéndonos a la figura, el isoftalonitrilo sólido se introduce por el conducto 1 en el fundidor 3, donde se calienta por encima de su punto de fusión, v.g. a 190-  
210°C. El isoftalonitrilo fundido se bombea a través del con-  
5                    ducto 5 hasta el reactor de lecho fluidificado 7 mantenido a una temperatura entre 330° y 370°C mediante una camisa externa y/o unos medios de refrigeración interna (no mostrados). Se observará aquí que el isoftalonitrilo debe ser introducido en el reactor en forma finamente dividida (atomizada) y  
10                    que esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante una boquilla apropiada o mediante un gas, como se describe más adelante.

15                    La mayor proporción, v.g. 90 %, y algunas veces la totalidad del Cl<sub>2</sub> vaporizado se introduce, previamente calentado a aproximadamente la misma temperatura que el isoftalonitrilo, a través del conducto 9 por el fondo del reactor 7, donde pasa por la placa distribuidora hasta el lecho, fluidificando a las partículas de carbón activo que constituyen el lecho. La relación molar de Cl<sub>2</sub>:isoftalonitrilo empleada  
20                    está dentro del intervalo 4-8:1 y preferiblemente 5,0-6,7:1. Evidentemente, el Cl<sub>2</sub> debe ser introducido a una velocidad suficiente para mantener las partículas de carbón en estado fluidificado, velocidad que varía con el tamaño y la configuración del reactor pero que generalmente corresponde a una  
25                    velocidad superficial de 0,2-0,6 pies/segundo (6,1-18,3 cm).

30                    Si en el reactor 7 se introduce a través del conducto 9 menos de la cantidad total de Cl<sub>2</sub>, el resto, generalmente alrededor del 10 % o menos, se desvía mediante una válvula a través del conducto 11 y después al conducto 5 donde se mezcla con el isoftalonitrilo fundido y así lo dispersa

1 para atomizarlo antes de la inyección en la porción inferior  
del lecho fluidificado por encima de la placa distribuidora.  
Es preferible que esta mezcla tenga lugar lo más cerca posi-  
ble del reactor con objeto de reducir el tiempo de permanen-  
5 cia de la mezcla en el conducto 5 e impedir una reacción pre-  
matura.

En lugar de desviar una porción del  $\text{Cl}_2$  del conduc-  
to 5, y si todavía fuera necesario atomizar el isoftalonitri-  
lo, puede emplearse un gas inerte, como  $\text{N}_2$  o  $\text{HCl}$ , en cantidades  
10 equivalentes para el mismo fin. Esta práctica, sin embargo,  
es habitualmente menos deseable ya que finalmente es neces-  
ario separar del  $\text{Cl}_2$ .

Después de un tiempo de permanencia medio en el  
reactor de 20 a 40 segundos, los gases, constituidos por te-  
tracloroisoflalonitrilo,  $\text{Cl}_2$  que no ha reaccionado,  $\text{HCl}$  y pe-  
15 queñas cantidades de isoftalonitrilo, se pasan por el conduc-  
to 13 al desublimador 15 donde se ponen en contacto, preferi-  
blemente, con una lluvia de  $\text{CCl}_4$  líquido introducido por el  
conducto 17, convenientemente a la temperatura ambiente. La  
20 cantidad de  $\text{CCl}_4$  empleada debe ser la requerida para reducir  
la temperatura del producto hasta el punto de solidificación  
(desublimación). El uso de un exceso dará lugar a la presen-  
cia indeseable de  $\text{CCl}_4$  líquido en el producto. Evidentemente,  
esta cantidad variará con la temperatura y con la velocidad  
25 de producción, siendo típica una cantidad comprendida entre  
1,5 y 2,5 kg por kg de producto. De esta forma, el producto,  
por ejemplo tetracloroisoflalonitrilo, puede ser recuperado  
directamente por el conducto 19 con un alto grado de pureza  
(v.g. 97 %).

30 Del desublimador 15 sale una corriente gaseosa cons

1 tituída por  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$  y pequeñas cantidades de isoftalo-  
nitrilo y tetracloroisofalonnitrilo, siendo separado cualquier  
sólido arrastrado mediante un filtro de bolsa 21. Esta co-  
rriente gaseosa se envía por el conducto 23 al lavador 25,  
5 donde inciden sobre la misma grandes cantidades de  $\text{CCl}_4$  lí-  
quido, separando así las trazas finales de productos orgáni-  
cos, que han reaccionado o no. La corriente procedente del  
lavador 25 por el conducto 26, que llega a la vasija de reten-  
ción 27 produce una masa de  $\text{CCl}_4$  líquido a la que puede per-  
10 mitirse que llegue a saturarse de productos orgánicos. Este  
 $\text{CCl}_4$  saturado se saca de la vasija de retención 27 por el  
conducto 28, se filtra, disponiendo de los sólidos por el  
conducto 29 y se recicla a la operación de lavado, a través  
15 de un calentador, por el conducto 31. Alternativamente, una  
parte del líquido (generalmente sin llegar a la saturación)  
puede ser sacada por el conducto 28 hasta un evaporador (no  
mostrado) donde el  $\text{CCl}_4$  puede ser destilado, enfriado y re-  
ciclado por el conducto 31. Como la eficacia de lavado es  
inversamente proporcional al grado de saturación del  $\text{CCl}_4$ ,  
20 el tratamiento del  $\text{CCl}_4$  en la vasija de retención 27 debe  
ser modificado según sea necesario. El  $\text{CCl}_4$  empleado para  
el lavado propiamente dicho debe encontrarse preferiblemente  
a una temperatura de unos  $65^\circ\text{C}$  ( $\pm 5^\circ$ ). En la vasija de reten-  
ción se obtiene una temperatura algo menor, alrededor de  
25  $50^\circ\text{C}$ , debido al reciclado de  $\text{CCl}_4$  frío procedente de una fa-  
se posterior.

30 Los gases que salen por el conducto 33 contienen  
ahora solamente  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{CCl}_4$ , siendo separado este último  
por enfriamiento a unos  $-6^\circ\text{C}$  y reciclado por el conducto 35  
a la vasija de retención 27. En la fase final del separador

1 37, el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{HCl}$  se separan, sacando el  $\text{HCl}$  por el conduc-  
to 39 y reciclando el  $\text{Cl}_2$  por el conducto 41 al conducto 9,  
donde se combina con cloro vaporizado como alimentación del  
reactor. El cloro puede ser separado por absorción y desor-  
5 ción cíclicas como ya es sabido.

Aunque es posible aplicar presión para llegar a  
los gases desde el desublimador a través de la fase de sepa-  
ración de  $\text{Cl}_2/\text{HCl}$ , es más conveniente aplicar un ligero va-  
cío, v.g. una presión negativa de 2 a 30 pulgadas de agua  
10 (5 a 76 cm de agua).

Aunque hemos hecho referencia exclusivamente a la  
cloración del isoftalonitrilo para formar tetracloroisofalto-  
nitrilo, con pequeñas alteraciones que reflejan las diferen-  
cias de las propiedades físicas de los isómeros, el procedi-  
15 miento es también aplicable a la producción de tetraclorofta-  
lonitrilo. Por ejemplo, el (orto)ftalonitrilo, con un punto  
de fusión más bajo, puede ser calentado en el fundidor 3 a  
una temperatura de 150 a 170°C para alimentar el reactor 7  
que opera a 300-400°C. En el otro extremo, el tereftalonitri-  
20 lo de punto de fusión más alto requiere unas temperaturas del  
fundidor de 235 a 250°C. Como ya se ha indicado, es posible  
obtener productos clorados inferiores si se reduce la rela-  
ción de cloro a sustancia orgánica. Por ejemplo, a una rela-  
ción molar de 2,0 a 2,5:1, se obtiene fundamentalmente el  
25 producto dicloroftalonitrilo.

Para que los expertos en la técnica puedan com-  
prender más fácilmente esta invención y ciertas realizaciones  
preferidas de la misma para ponerla en práctica, incluimos  
el siguiente ejemplo específico.  
30

EJEMPLO

1 Cuando es necesario hacemos referencia a la figura del apéndice. Un isoftalonitrilo de calidad técnica (pureza 97 %) se introduce en el fundidor 3 donde se calienta a  
5 200°C y después se bombea al reactor 7 a una velocidad de 100 libras/hora (45,4 kg/h). El cloro, calentado previamente a 200°C, entra en el reactor a una velocidad de 325 libras/hora (147,4 kg/h), cantidad que proporciona una relación molar del Cl<sub>2</sub> a isoftalonitrilo de 5,4:1. La mayor parte de este cloro entra por el fondo del reactor y atraviesa la placa distribuidora, fluidificando un lecho de carbón activo con  
10 un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 300 micras y después se mezcla y reacciona con la alimentación separada de isoftalonitrilo (que ha sido atomizada con 5 % de la alimentación de Cl<sub>2</sub>), a una temperatura de 350°C, manteniéndose esta temperatura mediante una camisa de aceite.

15 Los gases que salen del reactor se ponen en contacto en el desublimador 15 con una lluvia de 0,4 galones/minuto (1,5 l/minuto) de CCl<sub>4</sub>, a una temperatura de 20°C, después de lo cual se recupera por el fondo un producto en partículas cuyo análisis da más de 97 % de tetracloroisoftalonitrilo y menos de 0,5 % de isoftalonitrilo que no ha reaccionado.

20 Los gases restantes pasan a un lavador 25 donde una lluvia de 15 libras de CCl<sub>4</sub> por libra de gas (15 kg/kg), a una temperatura de 65°C, separa el tetracloroisoftalonitrilo residual y el isoftalonitrilo que no ha reaccionado, siendo el resultado una solución saturada que se filtra para separar los sólidos antes de reciclarla a través del lavador.

30 La corriente gaseosa está constituida ahora por

1 Cl<sub>2</sub>, HCl y CCl<sub>4</sub>, separándose este último por enfriamiento a  
-6°C y reciclándolo al lavador.

5 El cloro y el HCl pasan ahora a través de CCl<sub>4</sub> lí-  
quido, que actúa absorbiendo el Cl<sub>2</sub>, siendo después absorbi-  
do el HCl en agua. Finalmente, el Cl<sub>2</sub> es separado por des-  
tilación del CCl<sub>4</sub> para reciclarlo al reactor.

10 Se determina que la eficiencia global del isofta-  
lonitrilo es del 94 %. El proceso opera con un mínimo de  
tiempo muerto para limpieza del reactor. No se ha encontra-  
do corrosión del desublimador.

Aunque la invención ha sido descrita haciendo re-  
ferencia a ciertas realizaciones preferidas de la misma, no  
queda limitada por ellas, como resultará evidente en las  
reivindicaciones del apéndice.

15 En resumen, la Patente de Invención que se soli-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

#### REIVINDICACIONES

- 20 1. Un procedimiento para la producción de un  
ftalonitrilo clorado, que consiste en:
- 25 (a) introducir Cl<sub>2</sub> gaseoso y un ftalonitrilo fundido y ato-  
mizado en un lecho fluidificado de partículas de carbón  
activo, mantenido a una temperatura comprendida entre  
300 y 400°C, siendo introducido separadamente por lo me-  
nos la mayor parte del Cl<sub>2</sub> en el fondo del lecho, sir-  
viendo para fluidificarlo, e introduciéndose el ftaloni-  
trilo en el lecho por encima del punto de introducción  
del Cl<sub>2</sub>;
- 30 (b) hacer reaccionar el Cl<sub>2</sub> y el ftalonitrilo citados hasta  
obtener el ftalonitrilo clorado deseado;
- (c) sacar en forma de corriente gaseosa los productos de

1 reacción, los subproductos y las sustancias que no han reaccionado;

5 (d) poner en contacto dicha corriente gaseosa con una cantidad de  $\text{CCl}_4$  líquido suficiente para desublimar prácticamente la totalidad del ftalonitrilo clorado mientras se vaporiza prácticamente la totalidad del  $\text{CCl}_4$ ;

(e) recuperar el ftalonitrilo clorado solidificado, en partículas;

10 (f) sacar del desublimador una corriente gaseosa que contiene  $\text{Cl}_2$  que no ha reaccionado,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$  y pequeñas cantidades de ftalonitrilo y ftalonitrilo clorado;

(g) lavar dicha corriente gaseosa con  $\text{CCl}_4$  líquido para separar el ftalonitrilo y el ftalonitrilo clorado;

15 (h) enfriar la corriente gaseosa resultante que contiene  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{HCl}$  para separar dicho  $\text{CCl}_4$  y

(i) separar el  $\text{HCl}$  del  $\text{Cl}_2$ .

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el ftalonitrilo fundido es isoftalonitrilo y se introduce a una temperatura de 190 a 210°C aproximadamente.

20 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde por lo menos el 90 % del  $\text{Cl}_2$  es introducido en el fondo del lecho.

25 4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la relación molar de  $\text{Cl}_2$  a ftalonitrilo alimentado es de 5,0-6,7:1.

30 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el resto del  $\text{Cl}_2$  que no se ha introducido independientemente se mezcla con ftalonitrilo fundido inmediatamente antes de su introducción en el lecho y sirve para atomizar a aquél.

1                   6. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura compren  
dida entre 330 y 370°C.

5                   7. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde la temperatura del CCl<sub>4</sub> líquido en la operación de  
desublimación es la ambiente.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde el Cl<sub>2</sub> procedente de la etapa (i) es reciclado a la  
etapa (a).

10                  9. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde el CCl<sub>4</sub> líquido empleado para lavar la corriente ga-  
seosa se encuentra a una temperatura comprendida entre 60°  
y 70°C.

15                  10. Un procedimiento según la Reivindicación 1,  
donde las etapas (d) hasta (i), excepto la (e), se llevan a  
cabo a una presión negativa de 2 a 30 pulgadas de agua (5  
a 76 cm de agua).

20                  11. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN FTALONITRILO  
CLORADO".

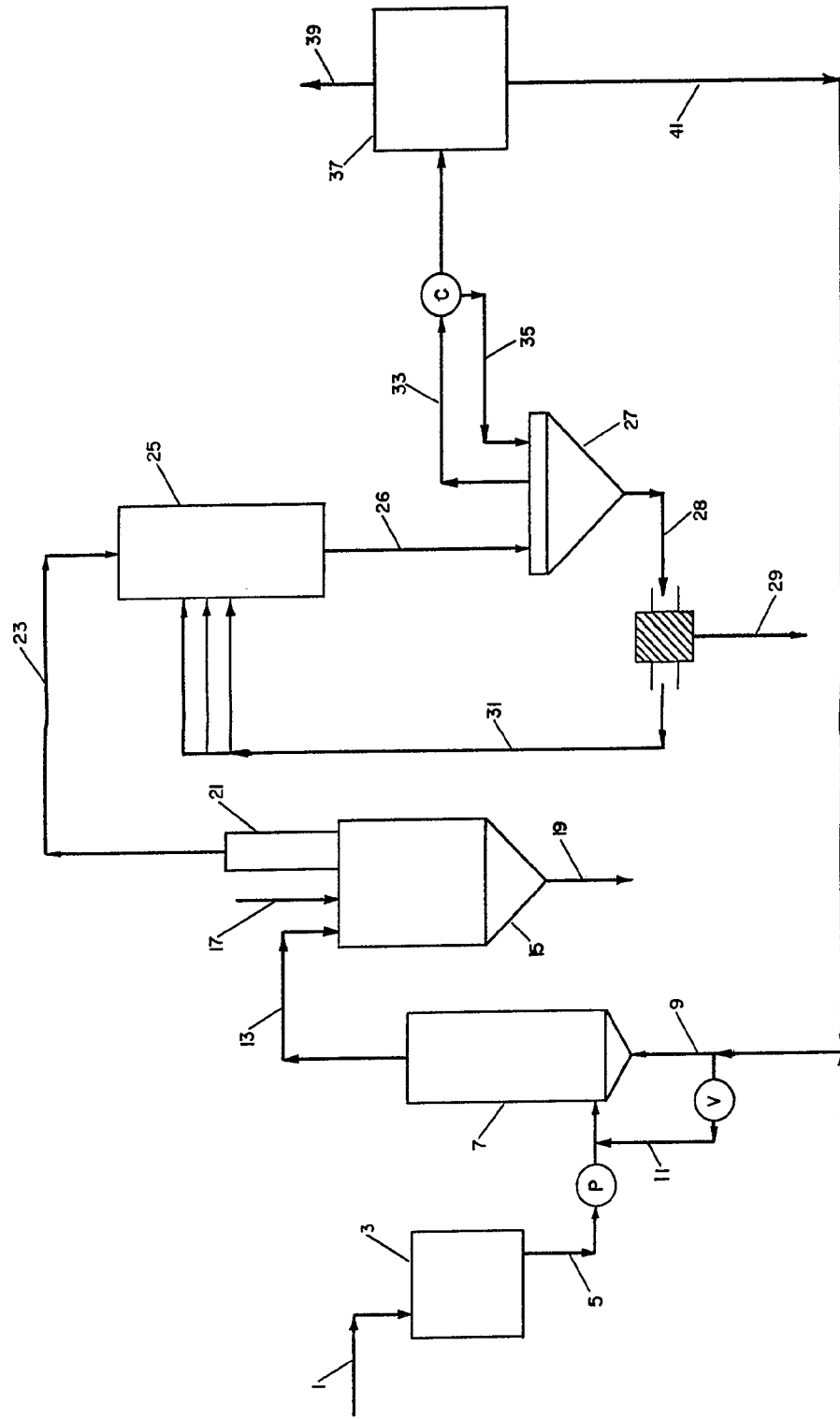
25                  Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente Memoria Descriptiva que consta de doce páginas  
mecnografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 16 de Octubre 1973

BERNARDO UNGRIA

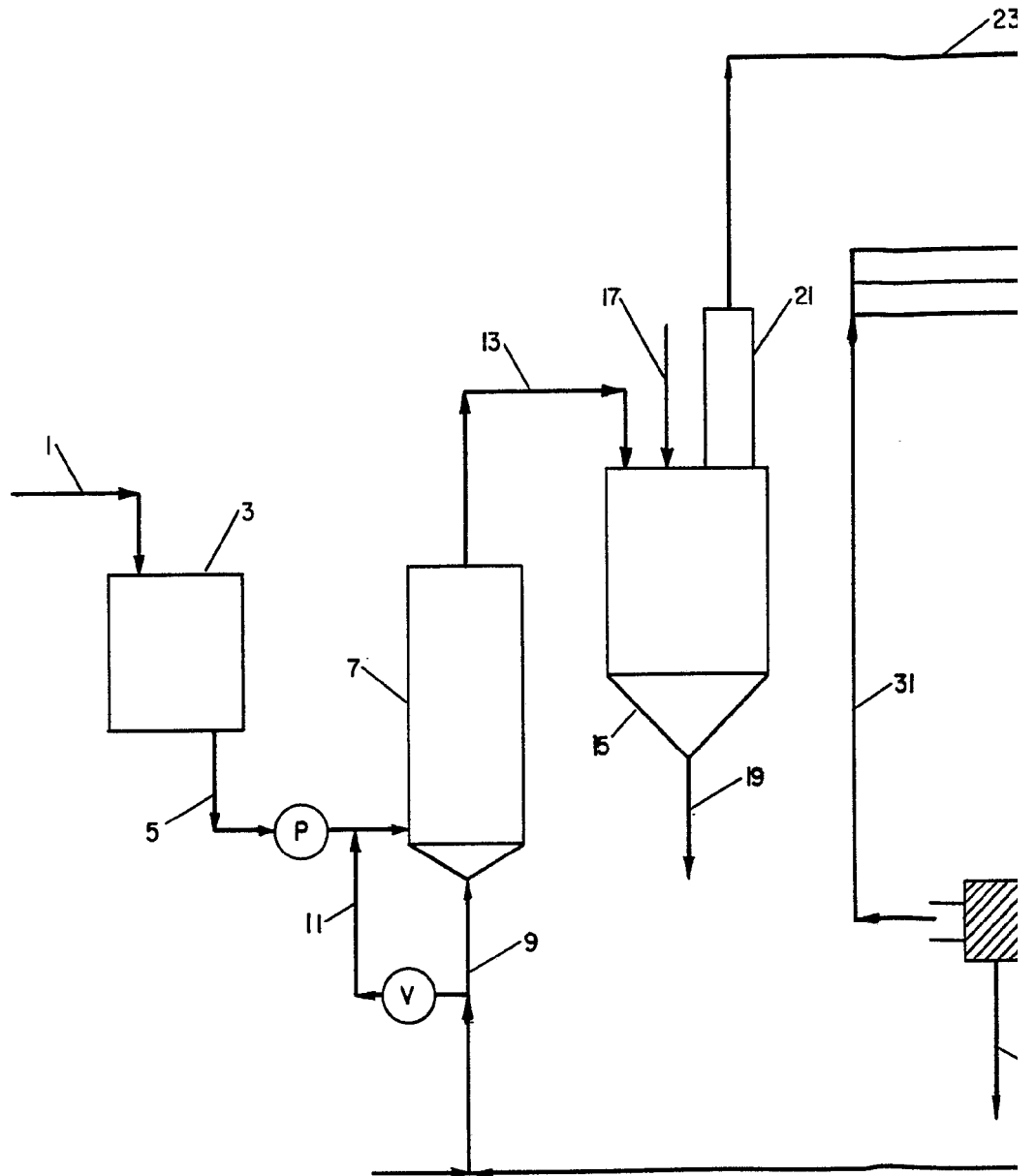
P.P.

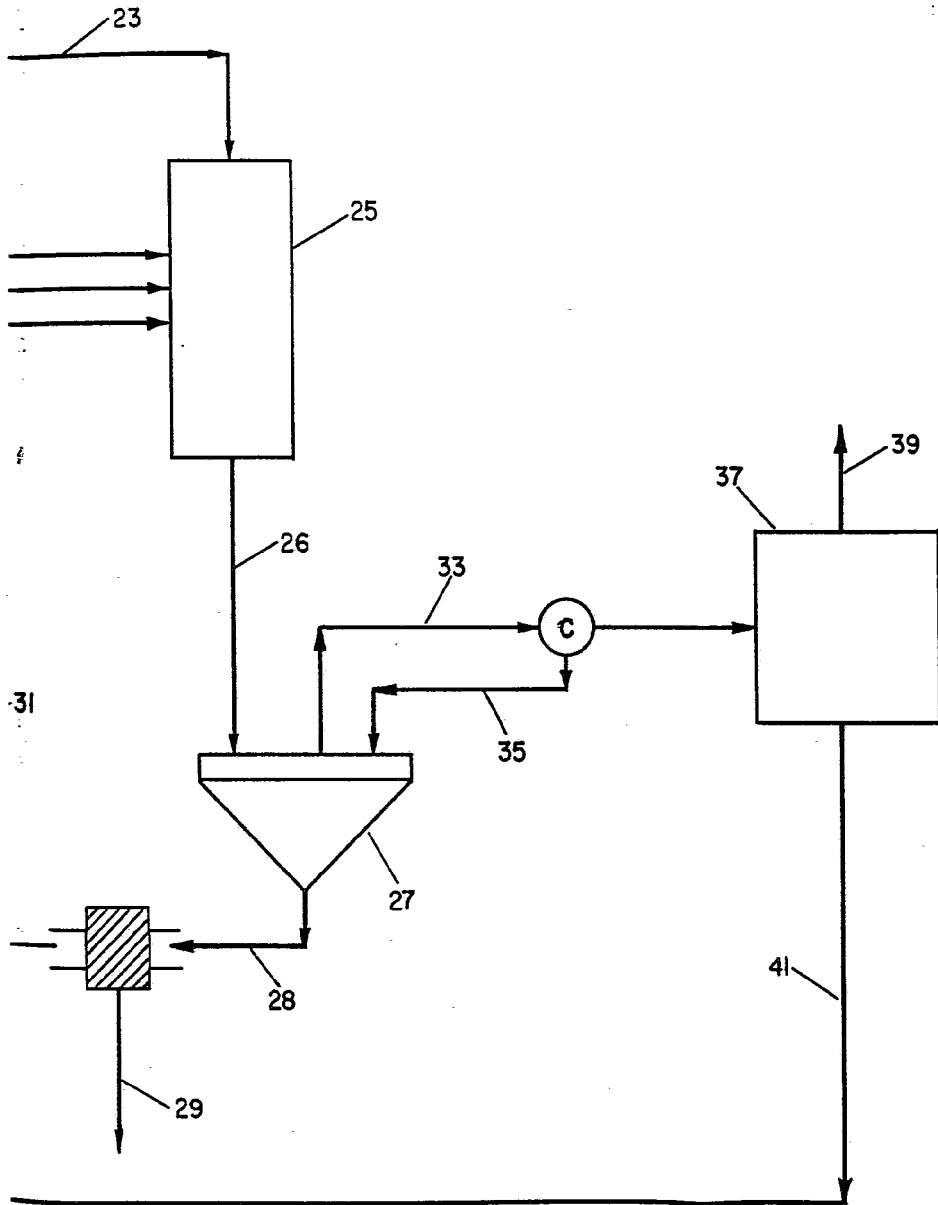




ESCALA VARIABLE  
Madrid, 16 octubre 1.973  
BERNARDO UNGRÍA

P. 2.





ESCALA VARIABLE  
Madrid, 16 octubre 1.973  
BERNARDO UNGRIA

P.P.