

AI 439902 770301 C07G153/20



Empty rectangular box with a dashed border, possibly for a signature or date.

Clasific C-07-C

Handwritten scribbles or marks.

CONCEDIDA
MEMORIAL DE PATENTE

PATENTE DE INVENCION 7 29 OCT. 1976

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE DICLOROACETILO"

A favor de: STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Domicilio: WESPORT, CONNECTICUT, USA

Nacionalidad: NORTEAMERICANA

Inventor: HAROLD MAHONRAI PITT

OoOoOoOoOoOoOoOo



31

5

Se descubre aquí un procedimiento de fabricación de cloruro de dicloroacetilo mediante fotooxidación por fase líquida de tricloroetileno con oxígeno o aire en presencia de una cantidad catalítica de cloro o bromo libres para producir una mezcla de cloruro de dicloroacetilo y óxido de tricloroetileno, - siendo el perfeccionamiento del proceso el llevar a cabo la reacción en presencia de una cantidad catalítica de amidas primarias o secundarias, preferentemente dimetilformamida, lo que hace que el óxido de tricloroetileno se transponga exotérmicamente en cloruro de dicloroacetilo.

10

15

En la práctica corriente de fabricación de cloruro de dicloroacetilo (DCAC) en fase líquido, se somete a tratamiento tricloroetileno (TCE) con oxígeno y/o aire en presencia de una cantidad catalítica de cloro libre y una fuente activadora de cloro, como, por ejemplo, una luz de longitud de onda corta, generalmente la luz ultravioleta, con vigorosa agitación bajo presión. La fotooxidación del tricloroetileno - proporciona, aproximadamente, una mezcla de 50:50 de cloruro de dicloroacetilo y óxido de tricloroetileno (TCEO).

20

25

Una vez totalmente terminada esta reacción la mezcla de cloruro de dicloroacetilo y de óxido de tricloroetileno se somete a una transposición catalí-



31

5

10

15

20

25

tkca exotérmica del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo. Esto se lleva a efecto añadiendo un catalizador de aminas secundarias o terciarias a la mezcla de reacción mientras se enfria la misma. Se ha descrito una amina secundaria o terciaria como dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, N-metil-anilina, N,N-dimetilanilina, piridina, piperdina, picolininas, quinolininas y mezclas de estas aminas. Los procesos anteriores indican que se obtienen producciones esencialmente cuantitativas de transposición de óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo. En la Patente norteamericana nº 3.630.867, puede hallarse una descripción más completa de los procesos anteriores.

Sin embargo, ha podido comprobarse, en la práctica, que la fabricación de cloruro de dicloroacetilo por el proceso anteriormente indicado presenta series inconvenientes. En primer lugar, ya que la reacción de transposición de óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo es rápida y exotérmica, se plantea un grave problema de control de la reacción de transposición al añadir las aminas secundarias o terciarias al final o cerca del final de la oxidación del tricloroetileno. Y, en segundo lugar, al añadir las aminas secundarias o terciarias a la -



31

5

10

15

20

25

reacción durante el curso de éste, para efectuar la transposición del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo tal y como se forma, se forman especies químicas secundarias coloreadas, que, a medida que progresa la reacción de transposición, afectan el color de la masa de la reacción, cambiándolo de claro a un ámbar claro a un castaño oscuro o púrpura. Después de luego, el color específico dependerá de la cantidad de aminas secundarias o terciarias que se utilicen como catalizador. A medida que se desarrolla la reacción de transposición del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo, el aumento de la intensidad de los cuerpos de colores tiende a inhibir el paso de los rayos de luz ultravioleta a través de la masa de la reacción, produciendo una inhibición sustancial de la velocidad de reacción que tiene como resultado velocidades totales de reacción más lentas que, comercialmente, no son atractivas. Al terminar la reacción, los cuerpos de color tienen que retirarse antes de la utilización del cloruro de dicloroacetilo por oxidación de las especies de colores.

El continuo contacto oxidante de la masa de la reacción produce una degradación ulterior del cloruro de dicloroacetilo presente en la masa de reacción en subproductos tan indeseables como son el fosgeno.



5

10

15

20

25

Se ha descubierto que los efectos secundarios indeseables antes mencionados de la reacción de transposición del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo pueden eliminarse esencialmente utilizando un catalizador totalmente nuevo y reciente para la reacción de transposición. El catalizador puede seleccionarse de amidas primarias y secundarias de los alquilos inferiores. Por alquilos inferiores se entienden aquellos alquilos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente, se utiliza la dialquiloformamida como catalizador, pero, más preferentemente, se emplea la dimetilformamida como catalizador para esta reacción de transposición en una cantidad catalíticamente efectiva. La cantidad de catalizador utilizada puede oscilar de, aproximadamente, 0,001 a, aproximadamente, 1,0 por ciento por volumen de tricloroetileno en la mezcla de reacción y, preferentemente, de, aproximadamente, 0,01 a, aproximadamente, 0,10 por ciento por volumen de la amida basada en tricloroetileno.

En el presente procedimiento de fabricación de cloruro de dicloroacetilo por la oxidación fotoquímica de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo y óxido de tricloroetileno con una transposición continua del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo, la reacción consiste en hacer reaccionar



tricloroetileno con oxígeno o aire en presencia de una luz, una cantidad catalítica de cloro o bromo libres, y el catalizador de amidas antes mencionado en la fase líquida. La cantidad catalítica de cloro o bromo libres puede oscilar de, aproximadamente, 0,1 a, aproximadamente, 3,84 por ciento, preferentemente de, aproximadamente, 0,8 % a, aproximadamente, 3,84 % del oxígeno - añadido sin afectar la ulterior clorinación del tricloroetileno.

El catalizador de amidas para la transposición del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo puede añadirse en varias partes alícuotas al comienzo y distribuirse durante todo el período de la reacción oxidante en fase líquida de tricloroetileno en el cloruro de dicloroacetilo y óxido de tricloroetileno o puede añadirse continuamente a la masa de la reacción durante una operación de porciones o añadirse continuamente con la alimentación de tricloroetileno a una reacción de proceso continuo. Mediante la adición de catalizador de amidas al comienzo de la reacción y añadiendo continua o periódicamente cantidades de catalizador a medida que éste se consume, la formación del óxido de etileno en el sistema se elimina virtualmente y la reacción prosigue uniformemente y es fácilmente controlada en términos de temperaturas y velocidad de reacción, sin la formación de subproductos coloreados en la mezcla de la reacción debido a su oxidación continua a subproductos no coloreados.



5

La reacción puede llevarse a cabo a temperaturas que van de, aproximadamente, 24°C a, aproximadamente, 100°C, preferentemente de, aproximadamente, 60°C a, aproximadamente, 90°C, y, más preferentemente, de aproximadamente, 65°C a, aproximadamente, 80°C.

El oxígeno se añade, preferentemente, en forma de O₂, pero, desde luego, podría añadirse, alternativamente, en forma de aire puro.

10

Se prefiere una fuente activadora de cloro, como, por ejemplo, la luz ultravioleta, para la reacción. La gama de ondas de luz ultravioletas preferida para esta reacción es aquella que es suficiente para producir la disociación de cloro para crear un radical libre. Normalmente, estas luces ultravioletas están dentro de la banda de absorción del cloro y son suficientes para activar la molécula de cloro.

15

El producto de esta reacción permanece, de forma esencial, ópticamente claro durante toda la reacción, de modo que se obtienen tipos de reacción significativamente elevados, al mismo tiempo que se logran producciones de, aproximadamente, el 85 al 90 por ciento sobre la base de tricloroetileno utilizado.

20

Con el fin de mostrar los méritos de la presente invención, se dan a continuación, los ejemplos siguientes:

25



EJEMPLO 1

Las reacciones se llevan a cabo en una marmita de resina de, aproximadamente, 4-3/4 partes de diámetro y llena a una profundidad de unas 13 partes con 2-1/2 litros aproximadamente de tricloroetileno.

5

La marmita estaba provista de un tubo rociador de gas fritado, un agitador, un termómetro y un condensador de reflujo. La iluminación estaba asegurada por luces fluorescentes F15T8 B1. La emisión de estas luces de 15 wattios tenía una cresta de, aproximadamente, 3000A². Las oxidaciones comenzaron a la temperatura ambiente y, al cabo de una hora o así, se había generado el calor suficiente para exigir enfriamiento.

10

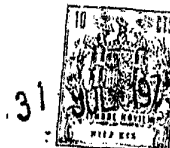
15

Dentro del reactor antes mencionado, se cargaron 3634 gramos de CCl₂=CHCl (tricloroetileno). La mayor parte de la oxidación tuvo efecto a 70^o-80^o C. La oxidación se prosiguió hasta que el cloruro de dicloroacetilo (CHCl₂COCl) constituyó el 90% del material. El resto era tricloroetileno sin reaccionar. El material recuperado pesó 3570 gramos y contenía 3213 gramos de DCAC y 357 gramos de tricloroetileno. De este modo, se oxidaron 3267 gramos de tricloroetileno y debían de haber producido 3603 gramos de DCAC. La producción resultante basada en el tricloroetileno consumido fué del 89,2% a un tipo de conversación del

20

25

90%. Se añadió dimetilformamida durante la oxidación al comienzo de la reacción y en partes iguales duran-



te todo el proceso de la reacción, con el resultado de que no hubo formación de TCEO. Se utilizó un total de 8 ml. de dimetilformamida.

EJEMPLO 2

5

Este ejemplo se llevó a efecto de la forma que el Ejemplo 1, exceptuando que se cargaron 3631 gramos de tricloroetileno en el reactor y, que la mayor parte de la oxidación tuvo efecto entre los 60° y 65°C. Se recuperaron 3631 gramos de materiales, conteniendo un 23% de tricloroetileno y un 77% de cloruro de dicloroacetileno. De este modo, en esta conversión, la producción fué del 90,7%. Inicialmente, se añadieron 5 mililitros de dimetilformamida a la mezcla de reacción y, después, cuando la oxidación había alcanzado el 44% de realización, se añadió 1/3 de ml más durante un período de tiempo de una hora.

10

15

Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que pudiera introducirse en la misma, se considerará incluida dentro de la misma, en tanto no altere fundamentalmente sus características esenciales.

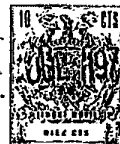
20

Por último, se declaran de novedad y propia invención las siguientes

REIVINDICACIONES

25

1.) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE DICLOROACETILO", caracterizado por producir la reacción de tricloroetileno en la fase líquida con un



oxígeno conteniendo gas en presencia de una cantidad catalítica de cloro o bromo libres y una fuente activadora de cloro para formar una mezcla de cloruro de dicloroacetilo y óxido de tricloroetileno y, después, someter dicha mezcla a tratamiento con una cantidad efectiva catalítica de un catalizador de aminas para producir la transposición del óxido de tricloroetileno en cloruro de dicloroacetilo, comprendiendo el perfeccionamiento un contacto continuo de la mezcla de la reacción con un catalizador de amidas seleccionado del grupo de amidas alquílicas primarias y amidas alquílicas secundarias, donde los grupos de alquilo contienen de 1 a 6 átomos de carbono.

2*) PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 1ª, en el que el catalizador es formamida dialquílica.

3*) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 1ª, donde el catalizador es formamida de dimetilo.

4*) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLORURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 1ª donde el catalizador de amidas añadido a la mezcla de la reacción es de, aproximadamente, 0,001 a, aproximadamente, 1,0 por ciento de volumen de tricloroetileno añadido a la mezcla de reacción.

31



5

5ª) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLO-
RURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 1ª
donde el catalizador de amidas añadido a la mezcla
de reacción es de, aproximadamente, 0,01 a, aproxi-
madamente, 0,010 por ciento de volumen de tricloroe-
tileno añadido a la mezcla de reacción.

10

6ª) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLO-
RURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 4ª
donde la temperatura de reacción es de, aproximada-
mente, 24°C a, aproximadamente, 100°C.

15

7ª) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLO-
RURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 5ª
donde la temperatura de reacción es de, aproximada-
mente, 60°C a, aproximadamente, 90°C.

8ª) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLO-
RURO DE DICLOROACETILO", según la reivindicación 5ª
donde la temperatura de reacción es de, aproximada-
mente 65°C a, aproximadamente, 80°C.

20

9ª) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CLO-
RURO DE DICLOROACETILO".

Todo ello tal y como queda expuesto en la
presente Memoria Descriptiva, que consta de once ho-
jas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus
caras y a dos espacios.

25

MADRID, 31 JUL. 1975
LUIS M. DE ZUNZUNEGUI
POR PODER
[Handwritten signature]