

Int. Cl.: C07C; C01B

440,931

CONCEDIDA

18 NOV. 1976

PATENTE DE INVENCION

a favor de

HOECHST ANTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, residente en 6230 Frankfurt (Main) 80 (República Federal Alemana) por el "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRACLORURO DE CARBONO Y BROMO ASI COMO EVENTUALMENTE FOSGENO"

Memoria descriptiva

Se sabe obtener tetracloruro de carbono mediante la reaccion de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, de sus productos de substitucion de cloro o combinaciones de estos productos con cloro a presiones de 20 a 800 bar así como a temperaturas de hasta 800° C. Al utilizarlos compuestos de carbono-hidrogeno con contenido de oxígeno o sus

5

BAD ORIGINAL

productos de sustitución de cloro así como combinaciones  
de hidrocarburos o hidrocarburos clorados con ácidos de car-  
bano, dióxido de carbono o agua se producen tetracloruro de  
10 carbono y fougano.

Se sabe además que el actuar el cloro sobre hidro-  
carburos de bromo aromáticos puede tener lugar un intercam-  
bio de halógenos. Esta rehalogenación descrita por ejemplo  
por H. Miller y C. Helling (J. Am. Chem. Soc. 79, 4187 (1957))  
15 se efectúa preferentemente a unos 70° C bajo irradiación de  
luz ultravioleta. Así el bromobenzol con un 5% de radiación  
de, en relación con la pérdida de cloro, se transforma en  
clorobenzol, mientras que en la oscuridad sólo se forman  
3% de clorobenzol con cloro excedente. Por otro parte, me-  
20 diante fotocloración a temperatura ambiente, a causa de la  
adición parcial de bromo y cloro al ciclo del bencol se for-  
man también combinaciones de derivados de halógenos y ciclo-  
hexano.

Frente a este F. Seliger (Zeitschrift chemisch 64,  
25 153 (1934)) la cloración de la cadena lateral de 4-brom-to-  
luol hasta la fase de benzilcloruro obtienen siempre una com-  
binación de 4-brom-benzilcloruro y 4-clor-benzilbromuro ad-  
más de 4-brom-benzilbromuro y 4-clor-benzilcloruro. Ya en es-  
tos dos pasajes de la bibliografía se observa que dada la ac-  
30 tuación del cloro sobre compuestos de bromo aromáticos por  
una parte sólo tiene lugar un intercambio de halógenos incon-

pletos y por la otra se forman hasta nuevos enlaces de C-Br.

Ahora objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de tetracloruro de carbono y bromo así como eventualmente fosgeno, que se caracteriza porque se ponen a reaccionar hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos sustituidos por bromo, que pueden ser sustituidos además por oxígeno y/o cloro, o combinaciones de estos compuestos con cloro a presiones de 20 hasta 500 bar y temperaturas de 0 hasta 500°C.

Es sorprendente que en esta reacción todo el bromo enlazado químicamente, independientemente del tipo de enlace, se transforma en bromo elemental. Así hidrocarburos o hidrocarburos clorados sustituidos por bromo, como por ejemplo 1,2-dibrom-etano y 1-brom-4-clor-benzol, reaccionan con cloro en las condiciones arriba mencionadas hasta formar tetracloruro de carbono, bromo y cloruro de hidrógeno. Si se utilizan compuestos de bromo orgánicos, que contienen asimismo oxígeno enlazado, mediante disociación clorizante se producen además del tetracloruro de carbono y bromo (así como eventualmente cloruro de hidrógeno) fosgeno y reducidas cantidades de dióxido de carbono, pero en ningún caso bromuro de carbono.

Se pueden hacer reaccionar con cloro los compuestos orgánicos de bromo no sólo por sí mismos, por ejemplo en forma de residuos de bromación, sino también en combinación con

una serie de hidrocarburos en bruto o sus derivados de cloro u oxígeno (cuyo clorótipo es ya conocido). Este se de considerable interés respecto a la evaluación económica de sustancias residuales de la cloración de hidrocarburos o de sus compuestos de oxígeno mediante reacción con cloro que contiene bromo, como se utiliza frecuentemente en cloraciones. Durante la transformación completa de este tipo de residuos con un contenido más o menos elevado de bromo en lugar de cloro en los compuestos volátiles desde el punto de vista de la técnica a gran escala como con el tetracloruro de carbono, el bromo y eventualmente el yodo adquiere una importancia especial al procedimiento conforme a la invención. Gracias a esto se amplía el campo de aplicación del procedimiento conocido para la obtención de tetracloruros de carbono.

Se también podría hacer que se desarrolle la reacción conforme a la invención en presencia del ácido fluorhídrico, formándose además del tetracloruro de carbono y el bromo, derivados de cloro-fluor del sistema de la fórmula  $C_nCl_n$  ( $n = F$  ó  $Cl$ ).

Los materiales que se emplean para el procedimiento conforme a la invención son compuestos de bromo alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Preferentemente se emplean compuestos de bromo alifáticos con hasta 10 átomos de C, compuestos de bromo cicloalifáticos con hasta 8 átomos de C o

compuestos de bromo aromáticos con hasta 18 átomos de C. Son especialmente preferidos los compuestos de bromo alifáticos con hasta 24 átomos de C, compuestos de bromo cicloalifáticos con hasta 6 átomos de C y compuestos de bromo aromáticos con hasta 16 átomos de C. Como ejemplos mencionaremos los siguientes compuestos: compuestos de C-Br, por ejemplo tetrabromuro de carbono, tetrabrometileno, dibromacetileno, hexabrombenzil; compuestos de C-Br-Cl, por ejemplo dibrom-diclor-etano, brom-pentaclor-benzol; compuestos de C-Br-Cl-O, por ejemplo tribrom-triclor-acetona, tricloracetilbromuro, anhídrido brom-clor-maleínico, brom-triclor-furano; compuestos de C-Br-O, por ejemplo hexabromacetona, tribromacetilbromuro, tetrabrom-quinona, anhídrido tetrabrom-etílico; compuestos de C-H-Br-O por ejemplo bromoformo, tetrabrometano, dibromuro, bromobutadieno, dibromoxano, brom-etano, y brom-dodcano, brom-pentadecano, dibrom-hexadecano, dibrom-heptadecano, dibrom-nonadecano, brom-ciclopentano, hexabrom-ciclohexano, fenil-brom-acetileno, brom-benzilbromuro, y brom-estireno, dibrom-naftalina, bromfenantreno, dibrom-antraceno; tribrom-pireno, dibrom-bifenilo; compuestos de C-H-Br-Cl, por ejemplo brom-clor-etano, brom-clor-propeno, brom-clor-benzol; compuestos de C-H-Br-Cl-O, por ejemplo éster etílico del ácido brom-clor-acético, brom-clor-fenol, brom-clor-anisol; compuestos de C-H-Br-O, por ejemplo tribrom-etanol, tribromacetaldehído, ácido tribromacético, ácido hexabromoctadecanoico, dibrom-etilol, brometil-etil-éster, brom-

acetal-propeno, brom-furfural, éteres-dibromo-foseno, brom-nicotinona, éteres-anticoquinona.

Los compuestos orgánicos del bromo o bien pueden  
110 utilizarse aisladamente o como combinación. Además se pueden  
clorar también en combinación con hidrocarburos o sus deriva-  
dos de oxígeno o cloro.

La reacción de los compuestos de bromo con cloro  
se efectúa a presiones de 25 a 300 bar y temperaturas de 0 a  
115 8000 C. La gama de presión preferida oscila entre 100 y 300  
bar. Para la realización práctica del procedimiento conforme  
a la invención se ha mostrado conveniente preclorar los ma-  
teriales orgánicos que se emplean primeramente a temperaturas  
de 0 a 4000 C y a continuación llevar la reacción a su final  
120 a temperaturas de 400 a 8000 C, preferentemente a 500 hasta  
7000 C.

El cloro se utiliza por lo menos en cantidad este-  
quiométrica. Por ensayo del valor requerido estequiométricamen-  
te puede variarse la cantidad de cloro dentro de amplios  
125 límites. Preferentemente alcanza hasta el 400 % de la canti-  
dad necesaria teóricamente para la transformación completa  
de los compuestos orgánicos de bromo en tetracloruro de carbo-  
no o en tetracloruro de carbono y Flegano. Un excedente del  
20 al 100 % de cloro es especialmente adecuado.

130 Como forma constructiva del reactor se ha acreditado  
de un tubo de alta presión revestido de níquel, cuyo contenido

sirve como zona de reacción previa para la cloración inicial en  
teriormente mencionada. La parte mas gruesa del tubo representa  
la zona de reacción principal. Pero también son posibles otras  
135 configuraciones del reactor.

La mezcla de cloro excedente, bromo, tetracloruro de  
carbono y eventualmente cloruro de hidrógeno, dióxido de carbono,  
fosgeno, hexacloretano así como hexaclorbenzol que abandona  
el reactor se aspira por medio de destilación en la forma habi-  
140 tual. El cloro excedente se utiliza nuevamente de forma vanta-  
josa. De la misma manera pueden devolverse al reactor el hexa-  
cloretano y hexaclorbenzol, teniendo lugar entonces allí una  
clorólisis completa hasta obtener el tetracloruro de carbono.  
A raíz de esta operación si se trabaja continuamente con reali-  
145 mentación de hexacloretano y hexaclorbenzol no aparecen en el  
balanza total.

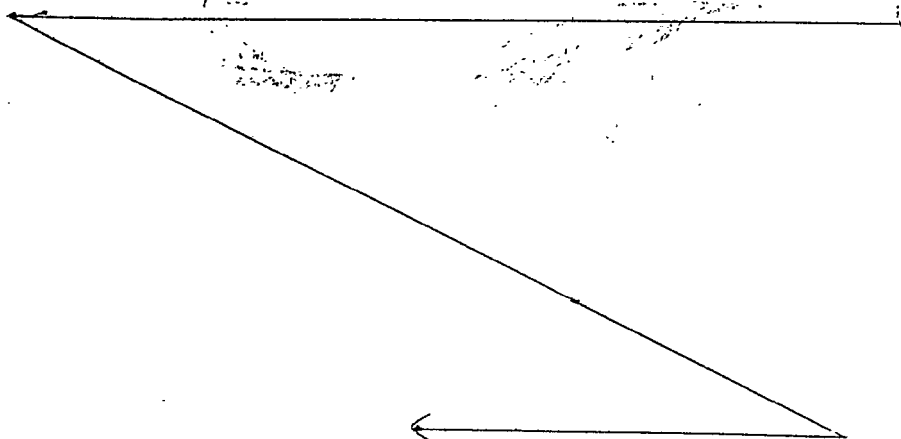
El procedimiento conforme a la invención se explica  
con los siguientes ejemplos

#### Ejemplos

150 La reacción de los compuestos orgánicos de bromo con  
cloro se efectuó en un tubo de alta presión de acero mejorado  
resistente al calor, provisto de un revestimiento de níquel, y  
que mantenía una posición vertical. El tubo tenía una longitud  
de 2,300 mm, con un diámetro exterior de 48 mm y un diámetro in-  
155 terno de 25 mm. El volumen libre del reactor alcanzó aproximada-  
mente 1,0 l. Mediante diversos calentamiento se dividió el reactor

en una zona de reacción inicial y otra de reacción principal en una proporción aproximada de 1:2. Mientras que la zona de reacción inicial se calentó con la calefacción envolvente eléctrica interior hasta 250 a 300° C, la temperatura interior medida con un termocoplamiento desplazable alcanzó un máximo de 520° C. Los reactivos se deshicieron en el extremo inferior del reactor en forma líquida por medio de bombas de mecánica. En caso de que los compuestos orgánicos se den en forma cristalizada, se disolvieron previamente en tetracloruro de carbono. Los productos de reacción se tomaron del extremo superior del reactor y se relajaron en una válvula de alta presión regulada a la presión atmosférica.

Para determinar los rendimientos de tetracloruro de carbono, bromo y fósforo se condujo primeramente la mezcla del producto a través de un separador de sustancias sólidas para la separación del hexacloroetano o hexaclorobenzol y a continuación se condensó en gran parte por medio de una mezcla de butil-nol-bislo seco.



Ejemplo	Materiales			Condiciones		
	Materia orgánico empleado.	Cantidad (Kg/h)	Cantidad (Kg/h)	Excedente (%)	Presión (bar)	Temperatura interior (°C)
1	Bromocloroetano	0,5	10,5	33,0	100	560
2	1,2-dibromoetano	12,0	41,0	50,8	200	570
3	1,1,2,2-tetrabromoetano	7,9	10,0	25,9	100	560
4	1,6-dibromoheptano	2,2	21,5	86,8	200	590
5	Mezcla de C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>2</sub> **	0,7	12,0	92,1	200	580
6	Bromociclohexano	0,5	6,8	70,8	300	620
7	1-bromo-4-cloro-benzol(40%) + CCl <sub>4</sub> (60%)	2,1	6,8	54,8	300	610
8	1,4-dibromo-naftaleno (50%) + CCl <sub>4</sub> (70%)	2,0	6,5	90,1	500	600
9	Tribromoacetaldehído	0,3	9,5	29,6	100	560
10	Bromacetilbromuro	9,6	10,9	37,2	100	580
11	4-bromo-anilol	0,6	6,0	59,9	300	620
12	4-bromo-estofenona (45%) + CCl <sub>4</sub> (55%)	1,4	6,0	44,5	300	600

\* Zona de reacción principal  
 \*\* C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub> 26,2% C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub> 20,2% C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub> 25,3% C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub> 14,9% C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub> 1,7% C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>

175

180

185

190

195

Ejemplo	Procesos							
	CC14		CC2		CC32		CC36	
	Cantidad (Kg/h)	Rendimiento (%)	Cantidad (Kg/h)	Rendimiento (%)	Cantidad (Kg/h)	Rendimiento (%)	Cantidad (Kg/h)	Rendimiento (%)
1	9,50	99,0	9,77	99,4	-	-	0,02	0,02
2	19,43	99,0	10,06	99,3	-	-	0,05	0,02
3	6,02	99,4	7,24	99,7	-	-	0,05	0,01
4	0,16	99,0	1,39	99,9	-	-	0,04	0,02
5	4,44	99,3	0,26	99,3	-	-	0,02	0,01
6	2,05	99,0	0,23	99,9	-	-	0,02	0,04
7	5,14	99,0	0,33	99,0	-	-	0,02	0,03
8	4,05	99,2	0,32	99,2	-	-	0,01	0,04
9	4,50	99,9	7,04	99,9	2,65	99,7	4,01	10,01
10	7,21	99,5	7,53	99,0	4,22	99,7	0,02	0,01
11	2,75	99,7	0,23	99,8	0,25	79,9	0,02	0,04
12	4,00	99,7	0,23	91,3	0,26	82,0	0,01	0,04

200

205

210

Esta Patente de invención se corresponde a la depo-  
sitada en Alemania (República Federal Alemana) con el número  
215 P 24 44 783.4 y tiene prioridad de 19 de septiembre de 1974,  
por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vigente Es-  
taduto sobre Propiedad Industrial y del artículo 42 del Con-  
venio de la Unión de París.

**REIVINDICACIONES**

- 220 1). Procedimiento para la obtención del tetracloruro de carbono y bromo así como eventualmente fosgeno, caracterizado porque hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos sustituidos por bromo, que además pueden sustituirse por oxígeno y/o cloro, o combinaciones de estos compuestos se hacen reaccionar  
225 con cloro a presiones de 20 hasta 800 bar y temperaturas de 0 hasta 8000 C.
- 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque la reacción se efectúa a presiones de 100 a 300 bar.
- 3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado  
230 porque se efectúa la reacción en una primera fase de 0 hasta 4000 C y en una segunda fase de 400 hasta 8000 C.
- 4). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TETRACLORURO DE CARBONO Y BROMO ASI COMO EVENTUALMENTE FOSGENO".

Es-

235 la Memoria consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas  
por un solo lado de sus caras.

Madrid, 13 de septiembre de 1975

