

182997



182997

PATENTE DE INVENCION

por "Perfeccionamientos en la fabricación de derivados fluorados de los hidrocarburos".

a favor de Don José COMAS VALLS, domiciliado en Barcelona,  
5 Plaza Tetuán, nº 15.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los procedimientos industriales para la obtención de los derivados fluorados de hidrocarburos, se fundan generalmente en la reacción de un haluro de hidrocarburo con  
10 teniendo un halógeno distinto del fluor con el ácido fluorhídrico en presencia de un catalizador formado por un haluro metálico que presenta la propiedad de cambiar mutuamente

182997



su halógeno con el del ácido fluorhídrico y cuyo fluoruro así formado presenta a su vez la propiedad de cambiar mutuamente su halógeno con el derivado halogenado del hidrocarburo. El haluro metálico más generalmente utilizado por presentar más característicamente esta propiedad es el pentacloruro de antimonio acompañado o no de tricloruro o de cloro libre.

Fundándose en esta reacción, cuando se quiere preparar industrialmente de una forma continua un derivado fluorado de un haluro de hidrocarburo, se hace llegar una mezcla de ácido fluorhídrico más o menos anhidro y del haluro de hidrocarburo, en las proporciones convenientes y de una forma regular y continua, en el interior de un recipiente de reacción o reactor que contiene el haluro metálico catalizador mantenido a la temperatura más conveniente para la reacción.

Los productos de la reacción, que son gaseosos a la temperatura de la reacción, se desprenden de la masa del catalizador y arrastran los vapores de los restos de las primeras materias introducidas que no han llegado a reaccionar, así como parte del catalizador que pueda volatilizarse y ser arrastrado por dichos vapores.

Para recuperar estos restos de primeras materias que no han reaccionado así como el catalizador arrastrado, se acostumbra hacer barbotear los vapores desprendidos del reactor, en un recipiente conteniendo haluro del hidrocarburo que entra en la reacción, enfriado a una temperatura conveniente por un baño exterior al recipiente, para que se condensen dichas primeras materias y catalizador, los cuales



13 M

182997

son devueltos al reactor.

El objeto de esta patente es un perfeccionamiento del procedimiento general descrito, que proporciona una mejora en el rendimiento de la reacción.

5 Para exponer claramente esta mejora se describe la aplicación de este perfeccionamiento a la fabricación de los derivados fluorados y clorados del metano, y especialmente a la del dicloro-difluor-metano que es el que presenta mayores aplicaciones industriales.

10 Para esta fabricación se parte del tetracloruro de carbono y del ácido fluorhídrico más o menos anhídrico, los cuales reaccionan en presencia del pentacloruro de antimonio acompañado o no de tricloruro y de cloro libre.

15 Al utilizar el procedimiento continuo general antes descrito, se hace llegar la mezcla de tetracloruro de carbono y de ácido fluorhídrico hasta el fondo del aparato reactor que contiene el catalizador por medio de un tubo en el interior del cual la mezcla se vaporiza pues el reactor se halla a una temperatura muy superior a la de ebullición de cada una de dichas materias. Por ello, cuando la mezcla de  
20 tetracloruro de carbono y de ácido fluorhídrico se pone en contacto con el catalizador, se encuentra en forma gaseosa.

Se ha comprobado que si se obtiene la introducción de la mezcla de primeras materias en estado líquido y se ponen en esta forma en contacto con el catalizador, la reacción es mucho más enérgica con una notable mejora en el rendimiento de la operación.

25

El perfeccionamiento objeto de esta patente tiene la finalidad de poner en contacto las primeras materias en



MAR 1948

182997

estado líquido con el catalizador caliente, mediante el dispositivo representado esquemáticamente en el plano adjunto, en el cual:

El recipiente -4- es el de reacción o reactor, situado en el interior de otro recipiente -5- que contiene el baño líquido -6- calentado por el serpentín -7- entrando el fluido calefactor por -8- y saliendo por -9-. El catalizador se halla en el depósito -1- pasando al reactor por la válvula -2- y el tubo -3-.

El ácido fluorhídrico está contenido en el depósito -10- y pasa al reactor por la válvula de paso y regulación -11- y el tubo -12-.

El depósito -14- contiene el tetracloruro de carbono que por la válvula de paso y regulación -15- y el tubo -16- pasa al depósito -17- donde los vapores procedentes del reactor barbotan y se lavan en el mismo tetracloruro de carbono.

El depósito lavador -17- se halla sumergido en un baño líquido -19- contenido en el recipiente -18- y refrigerado por un serpentín -20- en el cual el fluido refrigerante entra por -21- y sale por -22-.

El tetracloruro de carbono del recipiente -17- rebosa por el tubo -23- y pesa por la válvula -24- y tubo sifón -25- al tubo -26- por el que se introduce en el interior del reactor. El tubo -26- rodea concéntricamente al tubo -12- de llegada del ácido fluorhídrico.

Ambos tubos -12- y -26- se hallan rodeados asimismo por los -27- y -28- que forman una doble envolvente con circulación de agua fría que entra por -29- y sale por -30-. El tubo -12-, al llegar cerca del fondo del reactor, atra-

21 MAR



viesa la doble envolvente de circulación de agua y comunica con el interior del reactor por una serie de orificios repartidos -31-. Igualmente el tubo -26-, comunica con el interior del reactor por los orificios -32- repartidos a través de la doble envolvente de agua. Se hacen llegar el tetracloruro de carbono y el ácido fluorhídrico hasta el fondo del reactor por dos tubos separados en lugar de mezclarlos uniendo los dos tubos de entrada, por tratarse de dos líquidos no miscibles y de muy diferente densidad.

10 Los productos gaseosos de la reacción salen del reactor por el tubo -13- que se une al -16- por el que borbotean y se lavan en el tetracloruro de carbono contenido en el recipiente -17- y mantenido a baja temperatura por el baño exterior. Después salen por el tubo -33- y son dirigidos a los aparatos de purificación y condensación.

15 La manera de operar con este dispositivo es la siguiente:

Se llena el aparato reactor -4- con el catalizador contenido en el depósito -1-, a través de la válvula -2- y tubo -3-. Cuando el nivel en el interior del reactor es el deseado se cierra la válvula -2-.

20 Se llena el recipiente -17- con tetracloruro de carbono del depósito -14-, abriendo la válvula -15-. Cuando el nivel llega al de rebose por el tubo -23-, se cierra la válvula -15- y se abre la -24-.

25 Se calienta el reactor haciendo circular el elemento calefactor por el serpentín -7- y se enfría el tetracloruro de carbono contenido en el recipiente -17- haciendo circular el elemento refrigerante por el serpentín -20-.



5

Una vez alcanzada la temperatura necesaria o más conveniente para la reacción por la masa de catalizador del reactor y suficientemente enfriado el tetracloruro de carbono del recipiente -17- para obtener la condensación del tetracloruro de carbono y del catalizador arrastrados por los vapores, se puede iniciar la reacción.

10

Para ello se pone en circulación el agua de refrigeración de la doble envolvente del tubo de entrada al reactor, haciéndola entrar por -29- y salir por -30-. Se abren las válvulas -11- y -15- graduándolas de manera que la entrada de ácido fluorhídrico al reactor por el tubo -12- y orificios -31- y la del tetracloruro de carbono por el tubo -16-, recipiente -17-, tubos -23-25- y -26- y orificios -32-, se efectúen en las proporciones más convenientes para la reacción.

15

20

Los productos de la reacción pasan en forma gaseosa por los tubos -13- y -16- al recipiente -17-, de donde después de barbotear en el tetracloruro de carbono enfriado pasan por el tubo -33- a los aparatos de purificación y condensación:

25

Estos aparatos no forman parte del objeto de esta patente por ser los normales en el tratamiento de los productos gaseosos y consisten en un lavado de los gases en soluciones alcalinas para neutralizar los restos de ácido que puedan arrastrar y otro lavado en ácido sulfúrico u otros desecantes para absorber la humedad. Luego los gases son condensados, ya sea por refrigeración o por compresión y enfriamiento, debiendo ser a continuación rectificadas, ya que el producto de la reacción es una mezcla de derivados de dife-



rente grado de fluoración. Puede mantenerse el máximo de producción del producto fluorado más interesante o deseado, regulando convenientemente la temperatura de reacción, la presión en el sistema productor, el tiempo de contacto de los productos que reaccionan, las proporciones relativas entre los mismos, etcétera.

En el caso concreto, tomado como ejemplo, de la preparación de los derivados fluorados y clorados del metano y específicamente del dicloro-difluor-metano partiendo del tetracloruro de carbono y del ácido fluorhídrico más o menos anhidro, es suficiente alcanzar y mantener una temperatura de 60 a 100° en el interior del aparato reactor, mantener el tetracloruro de carbono en el recipiente -17- a una temperatura de 0° y una circulación de agua en la doble envolvente -27- y -28- a unos 10° en la entrada.

Facilmente puede comprenderse que con el dispositivo y la manera de operar descritos, el tetracloruro de carbono, cuya temperatura de ebullición es de 77°, será introducido en el interior del reactor por los orificios -32- a una temperatura máxima de 10°, ya que, a pesar de que la temperatura en el reactor sea de 100°, llega del recipiente -17- en donde se enfría a 0° y al circular por el tubo -26- queda aislado de la temperatura del reactor por la doble envolvente de agua que entra a 10° y cuya temperatura de salida es muy poco superior.

De igual modo, el ácido fluorhídrico más o menos anhidro, cuya temperatura de ebullición es de 19.5°, queda doblemente aislado en el tubo -12- y en su porción interior al reactor, por la conducción del tetracloruro de carbono y por la doble envolvente de agua, llegando a salir por los

182997  
182997

orificios -31- a una temperatura tampoco superior a los 10°.

Con ello se obtiene que ambos productos lleguen a ponerse en contacto con el catalizador en estado líquido con lo que la reacción es mucho más enérgica obteniéndose una notable mejora en el rendimiento.

El tetracloruro de carbono que circula por el recipiente -17-, se mantiene a 0° con el fin de que al barbotear en él los gases procedentes del reactor se condensen las primeras materias que no hayan reaccionado y el catalizador que posiblemente se haya volatilizado o haya sido arrastrado por los gases.

El catalizador que es el pentacloruro de antimonio, fácilmente será retenido por la diferencia entre la temperatura del tetracloruro de carbono contenido en el recipiente -17- y su correspondiente temperatura de volatilización y por ser soluble en el tetracloruro de carbono. Asimismo lo será el tetracloruro de carbono, arrastrado por los gases, y por las mismas razones. En cambio el ácido fluorhídrico ya lo será mucho más difícilmente, por ser mucho menor la diferencia entre la temperatura del tetracloruro de carbono del recipiente -17- y su punto de ebullición y por no ser soluble en el tetracloruro de carbono; por ello, en el procedimiento generalmente empleado no se puede recuperar el ácido fluorhídrico que no haya reaccionado, sino que es arrastrado por los gases y debe ser eliminado en los aparatos de neutralización conjuntamente con el ácido clorhídrico gaseoso que también se produce en la reacción.

En cambio se ha comprobado que con el dispositivo objeto de esta patente y regulando convenientemente las proporciones de entrada de las dos primeras materias, se puede





182997

llegar a obtener que casi la totalidad del ácido fluorhídrico reaccione, recuperándose en el recipiente -17- la casi totalidad del tetracloruro de carbono que no haya reaccionado.

5 Con el perfeccionamiento objeto de esta patente, se obtienen pues mejoras en el rendimiento por dos conceptos: por la mayor energía con que se produce la reacción al ponerse en contacto las primeras materias con el catalizador y por la menor pérdida en ácido fluorhídrico.

10 De los datos experimentales se ha deducido que el rendimiento en derivados fluorados sobre el tetracloruro de carbono empleado oscila entre el 90 y 95 % y que el ácido fluorhídrico que reacciona alcanza de un 94 a 97 % del utilizado.

15 El mismo dispositivo y procedimiento puede emplearse con sensible mejora en los rendimientos para la fabricación de otros derivados fluorados de hidrocarburos, variando en cada caso las condiciones de temperatura en cada elemento del aparato ya que deben adaptarse a las características físicas de los productos obtenidos y empleados.

20

N O T A

=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

25 12.- Perfeccionamientos en la fabricación de derivados fluorados de hidrocarburos, de aplicación en el caso de producción continua, caracterizados por el hecho de poner en contacto con el catalizador, las primeras materias

182997

a reaccionar, todas ellas en estado líquido y sin mezclarlas previamente, a cuyo efecto, se hace penetrar hasta el fondo o cerca de él, del recipiente reactor que contiene al catalizador, una serie de conductos que se envuelven entre sí, pasando por el central el ácido fluorhídrico proveniente directamente del depósito que lo contiene, regulándose su velocidad de paso, por una llave o válvula, y por el que lo envuelve, el haluro de hidrocarburo conteniendo un halógeno distinto del fluor, tal como el tetracloruro de carbono dándose la circunstancia de estar este segundo conducto envuelto a su vez por una doble camisa por la que circula agua fría.

22.- Perfeccionamientos en la fabricación de derivados fluorados de hidrocarburos según la reivindicación 1) en que se dá la circunstancia de que se hace pasar el haluro de hidrocarburo por el conducto central y el ácido fluorhídrico por el que envuelve al anterior.

32.- Perfeccionamientos en la fabricación de derivados fluorados de hidrocarburos según las reivindicaciones 1) y 2) en que se dá la circunstancia de que las dos primeras materias reaccionantes, se mezclan en el conducto central de entrada en el aparato reactor, hallándose éste rodeado por la doble camisa por la que circula agua fría.

42.- Perfeccionamientos en la fabricación de derivados fluorados de hidrocarburos según las reivindicaciones 1) a 3), dándose la circunstancia de que el haluro de hidrocarburo reaccionante, llega al reactor después de pasar por un depósito refrigerado, en donde se enfría, y en el que se mantiene una masa líquida del mismo a un nivel





- 11 -

182997

5 constante, mediante el tubo que lo conduce al que penetra en el reactor, y a cuyo recipiente de enfriamiento va llegando de una manera regular y continua, procedente de un depósito que lo contiene, mediante un tubo que a través de una llave o válvula de regulación del paso, lo conduce al tubo por el que entran los gases producto de la reacción que borbotean en el líquido del depósito refrigerado, entrando el haluro de hidrocarbura en este recipiente, conjuntamente con los citados gases.

10 5º.- Perfeccionamientos en la fabricación de derivados fluorados de hidrocarburos según la reivindicación 4) en que se dá la circunstancia de que el haluro de hidrógeno llega al recipiente refrigerado por un tubo diferente del que conduce los gases producto de la reacción.

15 6º.- PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE DERIVADOS FLUORADOS DE HIDROCARBUROS.

20 Y todo cuanto afecte a la esencialidad de lo mostrado en el adjunto dibujo y descrito en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 13 marzo 1948.

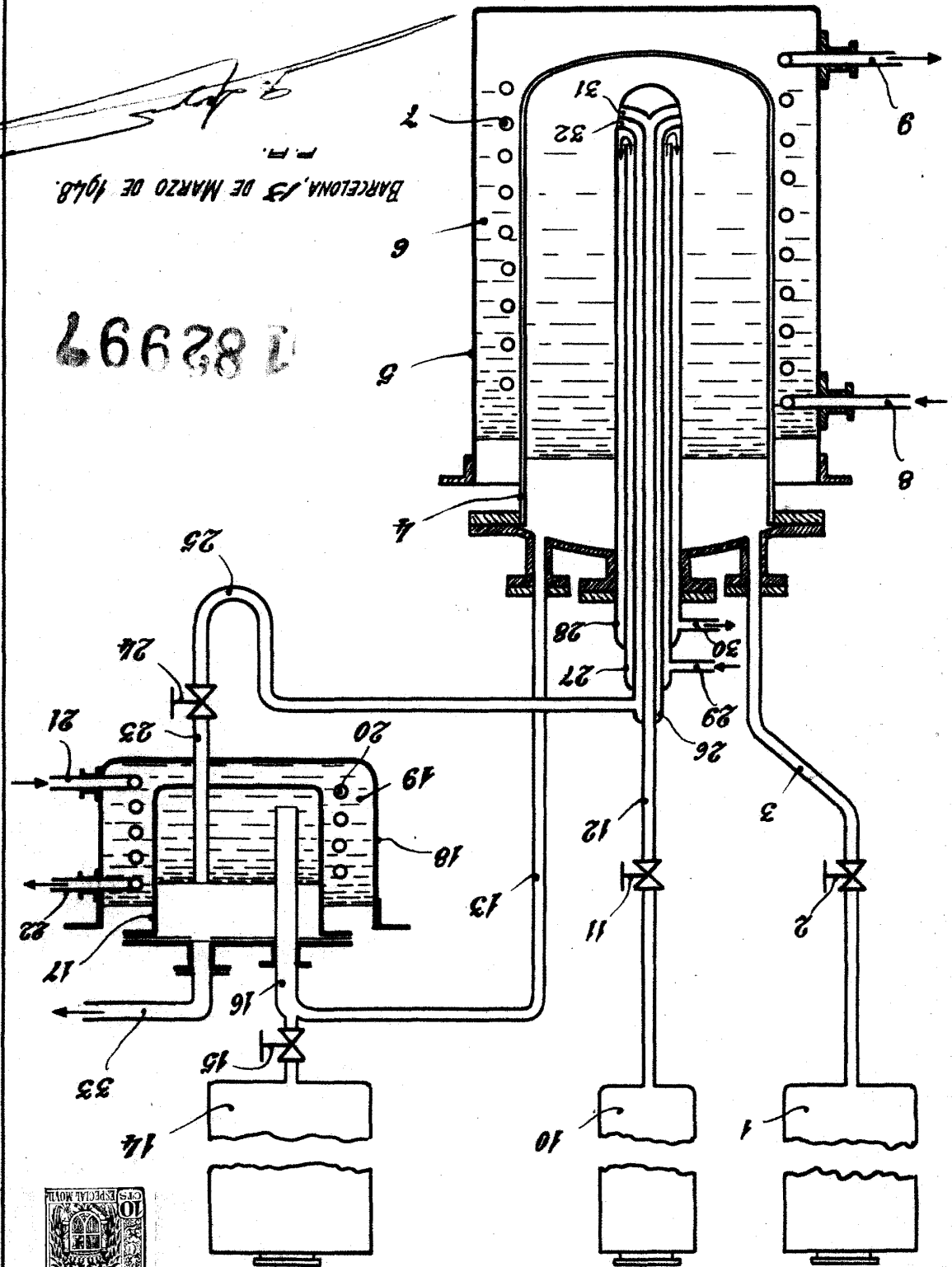
JOSE COMAS VALLS

p/a

ESCALA VARIABLE

BARCELONA, 13 DE MARZO DE 1948.

182997



182997

HOJA UNICA

182997

DR. JOSE COMAS VALLS