



288798

288798

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE OLEFINAS", a favor de la firma italiana MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en MILANO (Italia) Largo Guido Donegani, 1-2.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento para producir olefinas fluoradas de la fórmula general



5.

donde R_f es un átomo de flúor o un grupo orgánico perfluorado (por grupo perfluorado significamos un grupo orgánico en el que todos los átomos de hidrógeno han sido substituidos por átomos de flúor).

10.

Se sabe que es posible obtener por pirólisis

288758

6



seca a partir de los ácidos beta-hidroperfluorocarboxílicos sales relativamente alcalinas, las correspondientes 2-hidroperfluoroolefinas, que contienen un átomo de carbono menos, según la reacción:

5.



(donde M es un átomo de metal alcalino).

10.

Tal proceso, sin embargo, puede realizarse con dificultad, según un proceso continuo o, en todo caso, en mayor escala que la del laboratorio.

El método de descomponer térmicamente ácidos carboxílicos fluorados en estado libre, para obtener las olefinas correspondientes con un átomo de carbono menos, según la reacción:

15.



20.

se ha considerado hasta ahora, en efecto, aplicable únicamente a los ácidos carboxílicos perfluorados o hidro-omega-perfluorados (véase, por ejemplo, R.N. Griffin, M.I. Bro, J. Org. Chem., 25, 1960, pág. 1068-1069; patentes italiana Nº 608.627) y por lo tanto limitado a la obtención de

25.

olefinas que contiene el grupo perfluorovinílico. Además, los procedimientos de este tipo únicamente podían realizarse hasta ahora actuando en presencia de una cantidad considerable de gas inerte como diluyente, con todos los inconve-

28873



nientes que resultan de la separación de los productos.

La peticionaria ha descubierto ahora, sorprendentemente, y este es un objeto del invento que aquí se expone, que es posible realizar a una presión total inferior a la atmosférica la descomposición térmica, en la fase gaseosa, de un ácido beta-hidroperfluorocarboxílico, de tal modo que se obtengan elevados rendimientos de las correspondientes 2-hidroperfluoroolefinas, provistas de un átomo de carbono menos, sin emplear diluentes inertes, según la reacción:



Conforme a este procedimiento, objeto del invento aquí expuesto, se obtienen elevados rendimientos de olefinas del tipo $R_f - CH=CF_2$, donde R_f es un átomo de flúor o un grupo alquílico perfluorado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, haciendo pasar un ácido carboxílico fluorado, de la fórmula general



por una zona de reacción mantenida a temperatura de 500 a 800°C y bajo una presión total de inferior a 400 mm de Hg.

El procedimiento a que se refiere este invento se realiza convenientemente en continuidad, enviando los vapores del ácido beta-hidroperfluorocarboxílico a un



288798

5. reactor tubular que se mantiene a temperatura efectiva para la reacción pirólítica y bajo una presión inferior a la atmosférica. El tiempo de permanencia del reactivo en la zona de reacción, a temperaturas efectivas y bajo presiones de pirólisis, es, para los fines de una conversión conveniente, superior generalmente a 0,1 de segundo e inferior a 10 segundos. De preferencia se usan tiempos de contacto de 1 a 5 segundos.

10. La temperatura preferida para realizar la reacción pirólítica es de 550°C a 700°C y depende también del tiempo de contacto del reactivo y de la presión con que se actúa. Esta es normalmente inferior a 400 mm de Hg para evitar fenómenos de carbonización y otras reacciones pirólíticas secundarias. La presión dentro de la zona de reacción es de preferencia de 10 a 200 mm de Hg, lo que
15. corresponde al empleo de tiempos de contacto de 1 a 5 segundos y a temperaturas de unos 600°C.

20. El reactor en que se realiza la pirólisis puede estar constituido, por ejemplo, por un tubo de material inerte, resistente a las temperaturas de trabajo y a la acción agresiva del reactivo y de los productos de la reacción.

25. Materiales inertes apropiados pueden ser, por ejemplo, los metales nobles, el carbono, las aleaciones de cobre y de níquel, el Hastelloy y el cuarzo. Se han obtenido también muy buenos resultados con reactores tubulares de acero inoxidable.

30. Si el diámetro del tubo reactor pasa de ciertas dimensiones, por ejemplo de 20 a 30 mm, puede ser conveniente, pero no es absolutamente necesario, introducir una



280798

carga de material inerte, a fin de obtener mejor transmisión del calor entre los reactivos gaseosos.

5. El calentamiento de la zona de la reacción puede realizarse convenientemente, por ejemplo, mediante elementos calefactores eléctricos que rodean el tubo.

La temperatura de reacción se toma preferentemente con una termocopla situada dentro del tubo, aproximadamente en el centro de la zona caldeada.

10. El gas que sale del reactor se trata de preferencia con un agente básico en estado sólido o en solución, para fijar el fluoruro de hidrógeno y el anhídrido carbónico formados en la reacción, así como el ácido beta-hidroxiperfluorocarboxílico que eventualmente no haya reaccionado. Por consiguiente, si es preciso se anhidrifica y recoge el gas, de la manera más conveniente, en estado gaseoso o en estado condensado.

20. De acuerdo con el método que es objeto de este invento, resulta posible obtener, con más facilidad y con mayores rendimientos que los obtenidos por los métodos conocidos, olefinas del tipo:



25. donde R_f tiene el significado expuesto antes, y particularmente el trifluoroetileno $CHF-CF_2$, el 2-hiperfluoropropileno $CF_3-CH=CF_2$, el 2-hidroperfluorobutileno-1 $CF_3-CF_2-CH=CF_2$, el 2-hidroperfluorohexeno-1 $CF_3-CF_2-CF_2-CF_2-CH=CF_2$, el 2-hidroperfluorononeno-1 $CF_3-(CF_2)_6-$



288798

-CH=CF₂, etc.

Las olefinas de este tipo pueden usarse para la formación de polímeros y copolímeros fluorados que tienen propiedades físicas y químicas muy buenas.

5. Los ácidos beta-hidroperfluorocarboxílicos empleados como compuestos de partida según este invento, pueden obtenerse por procedimientos conocidos, por ejemplo según el procedimiento descrito por Y.D. La Zertz y R.J. Koshar en el J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955), páginas 910-914.
10. A continuación se dan algunos ejemplos sin carácter limitativo, a fin de mostrar como se realiza prácticamente la pirólisis de un ácido beta-hidroperfluorocarboxílico conforme al invento aquí expuesto.

E J E M P L O 1.

15.

Se emplea un aparato hermético de reacción en vacío, constituido como se explica seguidamente.

20. Un recipiente de vidrio, de forma extendida y de 300 cc de capacidad, graduado a 1 cc, constituye el depósito del ácido beta-hidroperfluorocarboxílico R_F-CHF-CF₂-COOH que ha de enviarse a la pirólisis. Este depósito está conectado en la parte inferior, por medio de una válvula de aguja, al tubo de reacción, mantenido en posición horizontal. Este tubo es de acero inoxidable
25. (diámetro interior, 15 mm; diámetro exterior, 19 mm; longitud, 1200 mm) y está calentado, en una extensión de 640 mm, por medio de un horno eléctrico tubular termorregulado.

Dentro del tubo se coloca una termocopla con camisas



288798

de acero inoxidable y con un elemento sensible en correspondencia con el centro de la zona caldeada. A la salida del reactor, los gases burbujan en una solución al 20% de NaOH y pasan luego a dos torres de absorción, cargadas respectivamente con NaOH sólido y con Drierite (sulfato cálcico anhidro).

5.

Los gases, al pasar por una válvula de aguja que sirve para la regulación y el mantenimiento de la presión a un valor constante, son aspirados por una bomba mecánica de aceite y devueltos, a presión atmosférica, por la propia bomba. Dos manómetros de mercurio, conectados a la entrada y a la salida del tubo de pirólisis, indican la presión en la zona de reacción. A la salida de la bomba, los gases procedentes de la pirólisis se recogen en un gasómetro,

10.

15.

donde son medidos y analizados.

Con este aparato se efectúa una pirólisis del ácido beta-hidroperfluorobutírico $CF_3-CFH-CF_2-COOH$, de punto de ebullición $140-142^\circ C$, a la temperatura de $620^\circ C$ y con presión de 120 mm de Hg.

20.

80 g de ácido beta-hidroperfluorobutírico se envían a la reacción con una velocidad de 0,8 g/min. (equivalente a un tiempo de contacto de 3,4 segundos).

25.

Se recogen 9,2 litros de gas (a $0^\circ C$ y 760 mm de Hg), que, después de analizado, resulta estar constituido por 93% (en volumen) de 2-hidroperfluoropropileno (punto de ebullición, -19° a $-20^\circ C$).

En la pirólisis se ha obtenido, por consiguiente, un rendimiento superior al 92%.



EJEMPLO 2.

288798

En el aparato del ejemplo anterior se somete a pirólisis, a temperatura comprendida entre 500 y 640°C y con presión de 120 mm de Hg, 302 g de ácido beta-hidroperefluorobutírico, alimentado a la zona de la reacción con una velocidad constante de 1,62 g/min. (tiempo de contacto = 1,7 segundos). El gas recogido se condensa y se somete a destilación fraccionada; se obtienen 188 g de 2-hidroperefluoropropileno (punto de ebullición, -19° a -20°C), lo que corresponde a un rendimiento superior al 92%.

= . =



288798

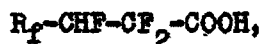
NOTA

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana nº 11.231/62, depositada el 7 de Junio de 1.962.

5. 1. Procedimiento para la producción de olefinas, comprendidas en la fórmula general



10. por medio de la pirólisis de ácidos del tipo



15. donde R_f es un átomo de flúor o un grupo alquílico perfluorado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, caracterizado por el hecho de que la pirólisis de dichos ácidos se efectúa con presión inferior a la atmosférica, de preferencia con presión inferior a 400 mm de Hg.

20. 2. Procedimiento para la producción de olefinas, según se define en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las presiones empleadas son, de preferencia de 10 a 200 mm de Hg.

288738

6 JUN



3. Procedimiento para la producción de olefinas, según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la pirólisis se efectúa a temperatura de 500º a 800ºC.

5.

4. Procedimiento para la producción de olefinas según se define en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la pirólisis se efectúa de preferencia a temperatura de 550º a 700ºC.

10.

5. Procedimiento para la producción de olefinas según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el tiempo de permanencia del compuesto que ha de pirolizarse en la zona de la reacción es de 0,1 a 10 segundos.

15.

6. Procedimiento para la producción de olefinas según se define en la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el tiempo de permanencia del compuesto que ha de pirolizarse en la zona de la reacción está comprendido, de preferencia, entre 1 y 5 segundos.

20.

7. Procedimiento para la producción de olefinas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25.

Madrid, a 6 de Junio de 1.963

p. a.

JARNE ISERN MIRALLES

P. P.