

288990

288990



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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FLUORURO DE VINILO",
a favor de la firma italiana MONTECATINI, SOCIETA GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, residente en MILANO
(Italia), Largo Guido Donegani, 1-2-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento es un procedimiento
para producir fluoruro de vinilo,

Se sabe que el fluoruro de vinilo proporciona
por polimerización materiales plásticos de propiedades muy
valiosas para el uso (véase por ejemplo V.L. Simril, B.A.
Curri, J. Appl. Polymer Sci. IV, 62-68, 1960). Se conocen



12

288990

algunos procedimientos para la producción de fluoruro de vinilo por adición de ácido fluorhídrico a acetileno en presencia de varios tipos de catalizadores.

- Aunque un procedimiento análogo para la producción de otros fluoruros de vinilo, como por ejemplo el cloruro de vinilo, es realizable de manera muy conveniente, la producción de fluoruro de vinilo por adición de una molécula de ácido fluorhídrico al acetileno presenta muchas desventajas. En efecto, esta reacción, causa la formación de una mezcla de fluoruro de vinilo y difluoroetano asimétrico, la cual contamina el producto final junto con el acetileno que no ha reaccionado. El difluoroetano aparece con frecuencia en proporciones predominantes, y por lo tanto se le debe separar y someter a deshidrofluoración para recuperar el fluoruro de vinilo.

- Además, tanto la cantidad, como la composición de los productos obtenidos por la reacción entre el acetileno y el ácido fluorhídrico están estrechamente relacionadas con la actividad del catalizador. Dado que el catalizador se altera normalmente durante la reacción, inactivándose con mucha rapidez, se observan en consecuencia variaciones sensibles tanto en la cantidad como en la composición de los productos obtenidos.

- Por último, el fluoruro de vinilo obtenido por estos procedimientos va siempre acompañado por acetileno y su purificación es un proceso particularmente difícil y laborioso a causa de la proximidad de las temperaturas de ebullición del acetileno y del fluoruro de



288990

12

vinilo y a causa de la necesidad de obtener, por polimerización, un fluoruro de vinilo que esté lo más exento posible de acetileno.

5. Otro método que resultaría muy conveniente para la producción de fluoruro de vinilo consiste en la deshidrocloración del 1-cloro-1-fluoroetano. Este compuesto puede obtenerse con facilidad por fluoración parcial del dicloroetano o por adición de una molécula de ácido fluorhídrico al cloruro de vinilo.
10. Hasta ahora, la deshidrocloración pirolítica del 1-cloro-1-fluoroetano a presión atmosférica no presentaba en la práctica un procedimiento conveniente. En efecto, va acompañada de notables fenómenos de cracking, con formación de productos carbonáceos y frecuente atascamiento de los tubos de reacción.
15. Además, según la patente alemana n.º. 859.887, la especificidad de la reacción de deshidrohalogenación no es elevada y el producto de la reacción contiene en la práctica 1 parte del cloruro de vinilo /formado por eliminación del ácido fluorhídrico derivado del clorofluoroetano/ por cada 4 partes de fluoruro de vinilo.
20. Evidentemente, estas desventajas limitan muchísimo la utilización práctica del procedimiento para producir fluoruro de vinilo por deshidrocloración del clorofluoroetano.
25. La peticionaria ha descubierto ahora sorprendentemente que es posible efectuar la deshidrocloración térmica del 1-cloro-1-fluoroetano de modo que se obtengan conversio-

288990



1933

nes elevadas de fluoruro de vinilo sin notable formación de productos secundarios (como por ejemplo cloruro de vinilo) y prácticamente sin fenómenos de carbonización, por deshidrocloración a presión reducida.

5. Objeto de este invento, es por consiguiente, un procedimiento para producir fluoruro de vinilo por deshidrocloración pirolítica del 1-cloro-1-fluoro-etano, en la fase gaseosa, que comprende efectuar la deshidrocloración pirolítica bajo presión parcial de 1-cloro-1-fluoroetano comprendida entre 5 y 500 mm de Hg y de preferencia entre 50 y 400 mm de Hg. La pirólisis se realiza, según este invento, a temperatura comprendida entre 500 y 800° C, pero de preferencia entre 600° y 750° C.

10. A dichas temperaturas, la reacción de deshidrocloración procede a velocidad suficiente. Otra forma posible de realización de este invento comprende la dilución del 1-cloro-1-fluoroetano enviado a la reacción por medio de un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno o anhídrido carbónico de modo que la presión parcial del clorofluoroetano esté comprendida entre 5 y 500 mm de Hg, y de preferencia entre 50 y 400 mm de Hg. En estas condiciones, la reacción de eliminación de una molécula de ácido clorhídrico en una molécula de fluorocloroetano se efectúa a velocidad considerable, de modo que tiempos de contacto del orden de un segundo son suficientes para mantener el fluorocloroetano en dichas condiciones por un período de tiempo de dicho orden, a fin de obtener conversiones superiores al 50%.

Los tiempos de contacto empleados normalmente

288990 12 JUN 1951



según este invento están comprendidos entre 0,1 y 10 segundos, y de preferencia entre 0,2 y 4 segundos.

5. En las condiciones empleadas según este invento, puede comprobarse una notable especificidad de la deshidrohalogenación, y la eliminación de una molécula de ácido clorhídrico en el 1-cloro-1-fluoro-etano se favorece extraordinariamente respecto a la eliminación, concurrente y posible, de una molécula de ácido fluorhídrico.

10. En efecto, en los productos de la reacción el cloruro de vinilo está normalmente presente en proporciones que no son superiores al 5% en volumen respecto al fluoruro de vinilo .

15. Dado pues que durante las operaciones efectuadas por tiempo prolongado en las mencionadas condiciones no se observan fenómenos de carbonización del reactivo ni de los productos ni ninguna otra reacción pirolítica secundaria, el rendimiento del procedimiento, en relación al fluoruro de vinilo, se lleva notablemente y es superior por lo general al 90%.

20. La reacción de deshidrocloración del 1-cloro-1-fluoro-etano a presión reducida y temperaturas comprendidas entre 500 y 800° C se desarrolla satisfactoriamente en ausencia de catalizadores, por medio de calor solamente.

25. Como comparación, los resultados de pruebas efectuadas empleando el mismo aparato (que se describe más adelante), con tiempos de contacto de 1 segundo aproximadamente, a temperaturas entre 500° y 700° C y a presión atmosférica, demuestran que los gases obtenidos inicialmente de la



pirólisis tenían contenidos de cloruro de vinilo variable, en los diferentes casos, entre 27 y 52% y al cabo de breve tiempo hubo que interrumpir las operaciones a causa de la oclusión del tubo de reacción por haberse formado depósitos carbonáceos.

5.

El procedimiento se realiza de preferencia en continuidad, haciendo pasar el clorofluoroetano en estado gaseoso, bajo presión reducida o diluido con un gas inerte, por un reactor de forma tubular, mantenido a una temperatura eficaz de pirólisis. El reactor debe ser de material inerte, resistente a la corrosión del reactivo y de los productos de la reacción a las temperaturas con que se opera.

10.

15.

El tubo de reacción está de preferencia vacío, pero si sus dimensiones internas pasan de ciertos límites, puede llenarse el tubo con material inerte, para obtener mejor transmisión y distribución del calor a los gases que pasan por él.

20.

Materiales inertes apropiados son por ejemplo los metales nobles, el carbón, las aleaciones del cobre y de níquel, el acero inoxidable, etc. No es necesario que el reactor esté hecho por completo de material inerte, sino únicamente que esté forrado de él por dentro.

25.

El calentamiento de la zona de reacción puede realizarse convenientemente, por ejemplo mediante elementos calefactores eléctricos que rodeen el reactor tubular: la temperatura de la reacción se toma con termocoplas situadas convenientemente dentro y fuera del tubo reaccional.



12
288990

Los gases procedentes de la zona de reacción se tratan de preferencia con agentes básicos en estado sólido o en solución, para eliminar el ácido clorhídrico que contienen, y luego, si es preciso, se anhidrifican y recogen, como se prefiera, en estado gaseoso o condensado. El fluoruro de vinilo (punto de ebullición, $-72,2^{\circ}\text{C}$) se separa por lo tanto con facilidad del clorofluoroetano (punto de ebullición, $-16,5^{\circ}\text{C}$) y, si están presentes, de las pequeñas cantidades de cloruro de vinilo que contienen, por destilación o por condensación fraccionada.

A continuación se dan algunos ejemplos, sin ningún carácter limitativo, para mostrar como se realiza la deshidrocloración del clorofluoroetano según este invento. En estos ejemplos "% de conversión" significa la cantidad, a base molar, del fluoruro de vinilo obtenido respecto al clorofluoroetano enviado a la reacción, mientras que "rendimiento" significa la cantidad, a base molar, del fluoruro de vinilo obtenido en relación al clorofluoroetano consumido en la reacción.

20. EJEMPLO 1 a 22.

Se usa un aparato de reacción hermético al vacío, constituido como se explica seguidamente:

Un receptor de vidrio de forma extendida y de 500 cc de capacidad, graduado a 1 cc, constituye el depósito del 1-cloro-1-fluoroetano que ha de enviarse a la reacción. El receptor se mantiene cerrado por la parte superior a fin de evitar la evaporación de líquido, por la parte inferior



288990

está conectado a una válvula de aguja que regula la velocidad de introducción del reactivo en el reactor, mantenido en posición horizontal.

5. El reactor está constituido por un tubo de acero inoxidable (diámetro interno, 15 mm); diámetro externo, 19 mm; longitud 1100 mm), calentado en una longitud de 640 mm por medio de un horno eléctrico tubular termorregulado. Dentro del tubo se coloca una termocopla con camisa de acero inoxidable y con un elemento sensible en correspondencia con el centro de la zona caldesada.
- 10.

- A la salida del reactor, los gases burbujean en una solución al 20% de NaOH y pasan así a dos torres de absorción, llenadas respectivamente con NaOH sólido y Drierite. Los gases, al pasar por un manostato cartesiano que sirva para la regulación y el mantenimiento a un valor constante de la presión en la zona reaccional, son aspirados por una bomba mecánica de aceite y devueltos a la presión atmosférica por la misma bomba. Dos manómetros de mercurio, conectados en posición apropiada a la entrada y a la salida del tubo de pirólisis, indican la presión en la zona de la reacción.
- 15.
- 20.

A la salida de la bomba, el gas pasa por un colector enfriado a -20°C , que condensa la fase principal del clorofluoroetano que no ha reaccionar y luego lo envía a un gasómetro, donde es recogido, medido y analizado.

25. Con este aparato se efectuaron diversas pruebas, variando independientemente los valores de temperatura, de presión y del tiempo de contacto. Cada prueba duró 5 horas: los resultados se resumen en la Tabla Nº 1.

12



Dado que después de cada prueba se determinan en el tubo de la reacción cantidades muy pequeñas de productos carbonáceos y el contenido de fluoruro de vinilo en el producto reaccionar supera normalmente al 95%, la diferencia del rendimiento hasta el 100% se debe a las pérdidas mecánicas de clorofluoroetano y fluoruro de vinilo. Únicamente en el producto del ejemplo N° 20 ha sido posible determinar, con reactivos apropiados, una cantidad pequeñísima de acetileno en grado inferior al 1%.



288990

TABLA I

Ejemplo Nº	Temperatura (°C)	Presión (mm de Hg)	Tiempo de con- tacto (segun- dos)	Conver- sión (%)	Rendi- mien- to (%)
1	600	60	1,25	47,5	93
2	600	60	0,55	25,2	92
3	600	60	0,30	16,7	97
4	600	120	2,30	78,0	91
5	600	120	1,25	44,2	93
6	600	120	0,55	36,4	93
7	600	180	1,70	58,8	92
8	650	60	1,20	90,2	93
9	650	60	0,55	58,3	97
10	650	60	0,30	48,8	96
11	650	120	3,30	87,5	95
12	650	120	1,10	85,0	95
13	650	120	0,55	67,0	97
14	650	180	1,65	91,0	93
15	650	180	0,85	77,0	97
16	650	240	2,15	84,0	94
17	650	240	1,15	64,5	94
18	650	360	1,0	61,6	96
19	700	120	0,55	79,0	91
20	750	120	0,50	93,6	89
21	500	120	1,25	2,0	95
22	550	120	1,10	12,0	95



288990

N O T A

Descrito el objeto de la presente invención se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda italiana núm. 12013/62 del 13 de Junio de 1.962.

5. 1. Procedimiento para la producción de fluoruro de vinilo, por deshidrocloración pirolítica del 1-cloro-1-fluorohexano en estado gaseoso, caracterizado por el hecho de que la deshidrocloración pirolítica del 1-cloro-1-fluoroetano se efectúa bajo presión parcial de 1-cloro-1-fluorohexano comprendida entre 5 y 500 mm de Hg.
10. 2. Procedimiento según se define en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la deshidrocloración se efectúa a temperatura comprendida entre 500° y 800° C.
15. 3. Procedimiento según se define en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la deshidrocloración se efectúa de preferencia entre 600 y 750° C.
20. 4. Procedimiento caracterizado por el hecho de que se mantiene 1-cloro-1-fluoroetano en las condiciones de presión y temperatura explicadas en las reivindicaciones precedentes, por tiempos comprendidos de preferencia entre 0,1 y 10 segundos.



288990

5. Procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se mantiene 1-cloro-1-fluoroetano en las condiciones de presión y temperatura explicadas en las reivindicaciones 1 a 3, por tiempos comprendidos de preferencia entre 0,2 y 4 segundos.
6. Procedimiento según se define en las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la presión parcial reducida del 1-cloro-1-fluoroetano en el medio reaccional se obtienen a presión atmosférica introduciendo con el 1-cloro-1-fluoroetano un gas inerte en el aparato de reacción.
7. Procedimiento para la producción de fluoruro de vinilo.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras,
15. Madrid, a 12 de Junio de 1.963.
- MONTECATINI, SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA.

p.a.

JAME ISERN MIRALLES

P.E.