

PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/ 14220 -

P. D. File 5300-858.

**289529**

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de obtención de alcohol  
hexafluoroisopropílico"

---

---

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en 61, Broadway, New York 6, New York,  
EE. UU. de A.

---

---

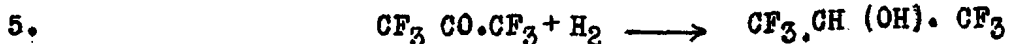
Este invento se refiere a un procedimiento para  
la fabricación de alcohol hexafluoroisopropílico,  
 $\text{CF}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CF}_3$ .

El procedimiento de este invento comprende el ha-  
5. cer reaccionar hexafluoroacetona ( $\text{CF}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CF}_3$ ) con hi-

289529



drogeno, a una temperatura de 200°C por lo menos, en presencia de un catalizador que contenga cobre metálico y óxido de cromo. La reacción que se supone que se desarrolla en el proceso, puede representarse por



Este procedimiento proporciona un medio comercialmente aplicable y de fácil regulación para la obtención de alcohol hexafluoroisopropílico, susceptible de aplicarse en fase gaseosa, a presiones ordinarias. En la práctica general del procedimiento, se utiliza una mezcla de hexafluoroacetona vaporosa (punto de ebullición -26° a -27°C) e hidrógeno, a una temperatura prácticamente del orden de 200 a 450°C.

10. El catalizador utilizado en el procedimiento
15. puede prepararse, por ejemplo, coprecipitando los hidróxidos de cobre y de cromo por adición a una solución de sus nitratos, de una solución de hidróxido potásico, y filtrando, lavando y secando el precipitado resultante que luego puede granularse, comprimirse, en forma de nódulos u otra forma física deseable.
20. A continuación, el material secado se reduce, por ejemplo en una corriente de hidrógeno, mientras se eleva lentamente su temperatura a 300-350°C. Para impedir el excesivo aumento de temperatura a causa del calor de reducción, el hidrógeno puede diluirse con nitrógeno.
25. En la reducción, el compuesto de cobre se reduce a cobre metálico, y el cromo pasa a la forma de óxido que se cree ser  $\text{Cr}_2 \text{ O}_3$ . Si se desea, el catalizador puede utilizarse sobre un soporte adecuado, y convenientemente, pueden coprecipitarse el material cata-
- 30.

- 3 289529 -



lizador y el soporte. Aunque como soporte se prefiere el fluoruro de calcio, pueden utilizarse otros fluoruros alcalinos como soportes. El catalizador agotado, puede reconvertirse a los materiales de partida precisos para la preparación del catalizador, por digestión con ácido nítrico.

5.

La relación de cobre metálico a óxido de cromo en el catalizador, puede variar considerablemente, por ejemplo de 1:1 a 5:1, con preferencia, 1,2:1 en peso. Pueden obtenerse buenos resultados utilizando un catalizador que contenga cobre metálico y óxido de plomo sostenidos en fluoruro de calcio, y en el que la relación ponderal de cobre a óxido de cromo sea, alrededor de 1,2:1, y la relación ponderal de cobre a fluoruro

10.

de calcio, sea aproximadamente la misma. La relación de cobre metálico a soporte puede ser, por ejemplo, de 2:1 a 1:10, con preferencia, de 0,5:1 a 2:1.

15.

El aparato adecuado para el procedimiento comprende, con preferencia, un reactor tubular de níquel u otro material adecuado, tal como Inconel, Monel o acero inoxidable, montado en un horno provisto de medios para mantener la zona de reacción del reactor, a una temperatura elevada deseada. El reactor puede contener entradas para la introducción de cantidades controladas de hidrógeno y de hexafluoroacetona en vapor, y puede dotarse de una salida de producción de reacción, directamente conectada con la entrada de un sistema de recuperación de dicho producto.

20.

25.

La temperatura preferida para el procedimiento es de 200 a 450°C. Aunque las temperaturas superiores

30.

283529



a 450°C no parece que afecten apreciablemente de modo adverso la reacción, no proporcionan ventaja práctica. Los mejores resultados parece que se obtienen utilizando temperaturas de 250 a 375°C.

51. Con respecto a las proporciones de introducción de la hexafluoroacetona y el hidrógeno en la zona de reacción, el hidrógeno ha de hallarse presente en una cantidad por lo menos suficiente para reaccionar con una cantidad apreciable de la hexafluoroacetona, para
10. formar una cantidad apreciable del alcohol hexafluoroisopropílico. Corrientemente, el hidrógeno cargado ha de ascender a no menos de 0,5 mol por mol de hexafluoroacetona, y pueden emplearse proporciones equimoleculares o un exceso apreciable de hidrógeno, hasta los
15. límites económicos. Para utilizarse en una gran escala, es ventajoso ajustar las relaciones de los reactivos, las temperaturas de reacción y el periodo de contacto, de tal modo que los productos de reacción contengan solo una cantidad relativamente pequeña, o prácticamente
20. nula de hidrógeno sin reaccionar. Así, es conveniente cargar en la zona de reacción, hidrógeno y hexafluoroacetona en proporciones de no mas de alrededor de 1,5 moles de hidrogeno por mol de hexafluoroacetona, y en algunos casos se comprobará que es preferible utilizar
25. menos de la proporción equivalente de hidrógeno, aún cuando resulte necesario el reciclado de parte de la hexafluoroacetona.

30. El periodo de contacto puede variar considerablemente, sin inconveniente apreciable para la eficiencia del procedimiento. Generalmente, el aumento del periodo

289529



- de contacto y de la temperatura del reactor, da por resultado una reactividad más elevada. Pueden realizarse conversiones importantes, con periodos de contacto tan reducidos como un segundo, y los periodos de contacto corrientemente, pueden ser del orden de 1 a 100 segundos, con preferencia de 5 a 40 segundos. En grado práctico, el periodo de contacto, la temperatura del reactor y la reacción de los materiales reactivos, están relacionados entre sí, y el tiempo de contacto óptimo puede determinarse por ensayos.
- 5.
10. Aunque pueden emplearse presiones sub- o super-atmosféricas, este invento puede aplicarse satisfactoriamente a la presión atmosférica. Se comprenderá, que en los procedimientos en fase gaseosa del tipo general en esta Memoria descrito, o sea en procedimientos en los que una corriente de gas circula sucesivamente a través de sistemas de reacción y de recuperación de productos, a una presión comunmente considerada como atmosférica, las presiones en dichos sistemas son en realidad suficientemente superiores a la atmosférica, para llevar a cabo la circulación de gas, comercialmente satisfactoria, a través del aparato. Así, dependiendo de factores tales como tipo de los aparatos, espacio para el gas desprendido en el reactor, y periodo de contacto deseado, las presiones reales en sistemas del tipo considerado, pueden variar desde 0,9 hasta alrededor de 4,5 - 6,8 Kg/cm<sup>2</sup> manométricas y, por tanto, dichas presiones están comprendidas en la denominación "presión practicamente atmosférica" tal como se emplea en esta Memoria.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

289529

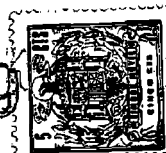


Los productos de reacción incluyen generalmente alcohol hexafluoroisopropílico, hexafluoroacetona sin reaccionar y, posiblemente, hidrógeno; la parte orgánica de los productos de reacción puede aislarse por refrigeración adecuada, por ejemplo en un sifón de hielo seco/acetona, muy por debajo del punto de ebullición de la hexafluoroacetona, para la condensación y separación de los vapores de hexafluoroacetona y del alcohol hexafluoroisopropílico del hidrógeno sin reaccionar. El alcohol hexafluoroisopropílico, puede condensarse por destilación convencional.

El ejemplo siguiente aclara este invento:

EJEMPLO- Se preparó un catalizador de cobre metálico y óxido de cromo sostenido en fluoruro de calcio, del modo siguiente. En alrededor de 1.400 ml de agua se disolvieron 167 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 118 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 75 g de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . A esta solución se le añadió una solución 165 g de KF y 110 g de KOH en unos 800 ml de agua. La mezcla resultante se hirvió, se filtró para separar el precipitado que luego se lavó con agua hasta que los lavados dejaron de ser básicos, se secó prácticamente por caldeo en un horno a unos  $120^\circ\text{C}$  durante varias horas, y se machacó para que pasara prácticamente por el tamiz de 4-14 mallas. Se cargaron alrededor de 250 cc del material secado, en un reactor tubular de níquel de unos 91,4 cm de largo y de un diámetro interno de 2,5 cm, calentado exteriormente en una extensión de unos 76,2 cm de longitud de su parte central, por un horno eléctrico dotado de control automático de temperatura. El material se colocó en la parte media

- 7 - 289529



- del reactor, a lo largo de 50,8 cm; y se seco calentando a una temperatura de hasta 300°C en una corriente de nitrógeno, y a continuación se redujo por caldeo continuado durante 8 horas alrededor de 300°C en una corriente de nitrógeno e hidrógeno que se cargó en el reactor a razón de 0,75 mol/hora aproximadamente. El catalizador terminado contenia, en peso, alrededor de una parte de fluoruro cálcico, alrededor de 1,42 partes de cobre metálico y alrededor de 1,2 parte de óxido de cromo.
5. Este catalizador se utilizó en la preparación del alcohol hexafluoroisopropílico, del modo que sigue.
10. Durante un periodo de alrededor de 3 horas se hizo pasar a través del reactor una mezcla de aproximadamente, 312 g (1,88 moles) de hexafluoroacetona y alrededor de 4,50 g (2,22 moles) de nitrógeno, manteniéndose la temperatura a unos 300°C. La introducción de hexafluoroacetona e hidrógeno, era tal que el periodo de contacto era de unos 14 segundos. Los productos de reacción del reactor, se hicieron pasar a un sifón frío, mantenido alrededor de -78°C por una mezcla de hielo seco/acetona, en el que se condensaron los materiales orgánicos, obteniéndose alrededor de 311 g de un sólido amarillo. Este material crudo se destiló prácticamente a la presión atmosférica, obteniéndose las fracciones siguientes:
- 15.
- 20.
- 25.

	<u>FRACCION</u>	<u>Peso(gramos)</u>	<u>Punto ebullición °C.</u>
	A (Hexafluoroacetona)	51,4	-26 a -27
	B	47,1	-26 a +57
	C	103,3	57- 59
30.	D	36,7	59- 98



289529

FRACCION

Peso (gramos) Punto ebullición°C

E Residuo fondo alambique 35,6

Por análisis químico, espectroscopia infra-roja y por cromatografía de gas, la fracción C se identificó como alcohol hexafluoroisopropílico, líquido incoloro en condiciones normales. El análisis elemental fué: calculado para  $C_3H_2F_6O$ ; H, 1, 19; F, 67,86; encontrando, H, 1,20; F, 66,83. El espectro infra-rojo confirmó la identidad del grupo hidróxilo a 2,72 micrones, y la cromatografía de gas mostró que la fracción tenía una pureza superior al 95%. El punto de fusión era de  $-10^{\circ}$  a  $-12^{\circ}$ . La conversión sobre la base de peso de material de partida consumido, fué de 83% aproximadamente y el rendimiento de alcohol hexafluoroisopropílico prácticamente puro, sobre la base de la cantidad de material de partida convertido y desechando el contenido práctico de alcohol de la fracción de punto de ebullición inmediatamente inferior y superior a la fracción E, fué alrededor del 40% en peso.

5.

10.

15.

20.

25.

El alcohol hexafluoroisopropílico se ha comprobado que tiene propiedades que efectúan la reducción de las tensiones superficiales del agua. Por ejemplo una solución al 2% del alcohol en agua redujo la tensión superficial desde alrededor de 71 dinas a unas 47 dinas. Así pues, el alcohol es útil como agente de superficie activa, por ejemplo al preparar emulsiones de agua y aceites orgánicos o suspensiones sólidas.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-

30.

289529

- 9 -

- 1 -



289529

5. cada son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Estados Unidos con fecha y número siguiente: 207.382 de 3 de julio de 1962, acciéndose por tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España.
10. "Procedimiento de obtención de alcohol hexafluoroisopropílico"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1º.- Procedimiento de preparación de alcohol hexafluoroisopropílico, partiendo de hexafluoroacetona, caracterizado porque ésta se hace reaccionar con hidrógeno a una temperatura de 200°C por lo menos, en presencia de un catalizador que contiene cobre metálico y óxido de cromo.
20. 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se aplica prácticamente a la presión atmosférica.
- 3º.- Procedimiento, según reivindicación 2, caracterizado porque la reacción se aplica a una temperatura de 200° a 400°C.
25. 4º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrógeno y la hexafluoroacetona se cargan en la zona de reacción en proporciones no superiores a, aproximadamente, 1,5 moles de hidrógeno por mol de hexafluoroacetona.
30. 5º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el ca-



289529

talizador usado, la relación ponderal de cobre metálico a óxido de cromo es, prácticamente, del orden de 1:1 a 5:1.

5. 6º.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por usarse un catalizador en el que el soporte del mismo es un fluoruro de metal alcalino térreo.

10. 7º.- Procedimiento, según reivindicación 6, caracterizado porque se usa un catalizador en el que la relación de cobre metálico a soporte del catalizador, es de 2:1 a 1:10, en peso.

8º.- Procedimiento de obtención de alcohol hexafluoroisopropílico, tal y como queda descrito substancialmente en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

E: J. M.

ALLIED CHEMICAL CORPORATION

GÓMEZ ACEBO Y MODEY